

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

M^{lle} JEANNE LEVY

1^{re} THÈSE : A) Sur les transpositions moléculaires dans
la série des alcoylhydrobenzoines et des dialcoyl-
phénylglycols.

B) Sur quelques transpositions rétropina-
coliques.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Juin, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président*.
PERRIN.
BLAISE.

PARIS
IMPRIMERIE PAUL DUPONT
4, RUE DU BOULOI (1^{er} Arr^t)

1921

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

M^{lle} JEANNE LEVY

1^{re} THÈSE : A) Sur les transpositions moléculaires dans la série des alcoylhydrobenzoïnes et des dialcoyl-phénylglycols.

B) Sur quelques transpositions rétropinacoli-ques.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Juin, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER, *Président*.
PERRIN.
BLAISE.

PARIS
IMPRIMERIE PAUL DUPONT
4, RUE DU BOULOI (1^{er} Arr^t)

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Professeurs honoraires. { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
BOUTY.

	LIPPMANN	Physique.
	E. PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure
	Gaston BONNIER	Botanique.
	KENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Electrotechnique générale.
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécan. céleste.
	HAUG	Géologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie générale.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie minérale.
	Emile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
Professeurs	MATRUCHOT	Botanique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD	Géométrie supérieure.
	LEBESGUE	Application de l'analyse à la géométrie.
	LAPICQUE	Physiologie.
	GENTIL	Géographie physique.
	VESSIOT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	COTTON	Physique théorique et Physique céleste.
	DRACH	Mathématiques générales.
	C. FABRY	Physique.
	Charles PÉREZ	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	N...	Histologie.
	LEDUC	Physique.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU	Chimie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	RABAUD	Biologie générale.
	PORTIER	Physiologie.
	BLAISE	Chimie organique.
	PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.).

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A MONSIEUR TIFFENEAU

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine,

Pharmacien des Hôpitaux.

En témoignage de profonde reconnaissance pour les conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer durant l'élaboration de ce modeste travail.

PREMIÈRE THÈSE

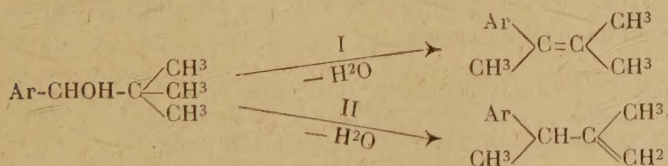
A.) SUR LES TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES DANS LA SÉRIE DES ALCOYLHYDROBENZOINES ET DES DIALCOYLPHÉNYLGLYCOLS.

B.) SUR QUELQUES TRANSPOSITIONS RÉTROPINACOLIQUES.

INTRODUCTION

Lorsque j'ai entrepris le travail qui fait l'objet de cette thèse, je me proposais uniquement d'étudier la structure des carbures éthylniques qui se forment au cours de la transposition rétropinacologique des alcools aromatiques secondaires trisubstitués, structure qui n'a pas toujours été rigoureusement établie (1).

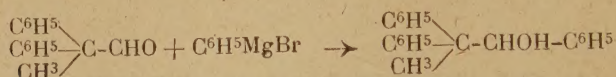
Il y avait, en effet, un certain intérêt à préciser la position de la double liaison dans ces carbures, afin de savoir si celle-ci se trouve placée symétriquement comme on l'observe en général (I) ou dissymétriquement comme dans le cas du camphène (II) :



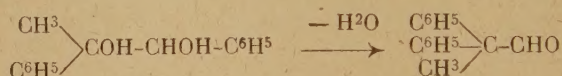
(1) Avec le plus simple de ces dérivés, celui dans lequel Ar égale C⁶H⁵, on obtient incontestablement un carbure possédant une liaison éthylnique en position symétrique, soit qu'on déshydrate l'alcool lui-même sans agents acides (HALLER et M^{me} RAMART, *Bull. Soc. chim.*, 1920, t. 27, p. 731), soit qu'on enlève HBr à son éther bromhydrique (LEPINE, *Bull. Soc. chim.*, 1913, t. 14, p. 420).

Il en est de même avec les dérivés du même type dans lesquels un CH³ est remplacé par un carboxyle éthérifié qui émigre [BLAISE et COURTOT, *Bull. Soc. chim.* (3) t. 35, p. 589 (1906)].

Pour me procurer les alcools secondaires dissymétriquement trisubstitués dont j'avais besoin pour cette étude, j'ai dû préparer les aldéhydes trisubstitués correspondants, pour les soumettre à la réaction de Grignard, comme l'indique la formule :



J'ai été ainsi amenée à reprendre l'étude de la préparation des aldéhydes, par déshydratation des alcoylhydrobenzoïnes sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, d'après la méthode employée par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) :



Au cours de cette étude, je me suis particulièrement attachée à faire varier les réactifs déshydratants, car des différences remarquables avaient déjà été signalées par M. Orékhoff (2) et par M. Tiffeneau (3) suivant que l'acide sulfurique est employé à l'état concentré ou dilué ou même lorsqu'on remplace cet acide par des anhydrides tels que les anhydrides acétique et phosphorique.

L'étude approfondie de ces divers réactifs et de quelques autres non encore examinés dans cette série, m'a fourni des résultats intéressants que j'exposerai ici même.

Le présent travail comprend donc l'étude de deux transpositions moléculaires bien distinctes : la transposition hydrobenzoïne et la transposition rétropinacolique que j'ai étudiées successivement dans les deux parties de cette thèse. On trouvera dans le plan suivant l'indication des travaux que j'ai effectués et l'ordre dans lequel ils ont été exposés.

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. 16, p. 237-257.

(2) ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. 25, p. 183.

(3) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *C. R.*, 1920, t. 171, p. 401.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I^{er}. — Transformation des glycols aromatiques trisubstitués en aldéhydes, cétones et oxydes diéthyléniques.

I. — Méthylhydrobenzoïne : Action de l'acide oxalique à 50 0/0 (formation d'aldéhyde par transposition phénylique).

Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B. (formation de méthyldésoxybenzoïne sans transposition).

Action de l'acide sulfurique à 49° B. et de l'anhydride phosphorique (formation d'oxyde diéthylénique).

II. — Ethylhydrobenzoïne : Action de l'acide oxalique à 50 0/0 (formation d'aldéhyde par transposition phénylique).

Action de l'acide sulfurique à 49° B. et de l'anhydride phosphorique (formation d'oxyde diéthylénique).

III. — Diméthylphénylglycol : Action de l'acide oxalique à 50 0/0 (formation d'oxyde diéthylénique).

Action de l'acide sulfurique au 1/5 (formation d'aldéhyde par transposition phénylique et d'oxyde diéthylénique).

Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B. (formation de phénylbutanone par transposition méthylrique).

Action de l'anhydride phosphorique (formation d'aldéhyde par transposition phénylique et de cétone par transposition méthylrique).

IV. — Éthers monométhyles du diméthylphénylglycol : Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B. (formation de phénylbutanone par transposition méthylrique).

CHAPITRE II. — Isomérisation des oxydes d'éthylène en aldéhydes et cétones.

I. — Oxyde diéthylénique correspondant à la méthylhydrobenzoïne. — Distillation à la pression ordinaire en présence de trace d'acide sulfurique (formation d'aldéhyde par isomérisation avec migration phénylique).

Action de l'acide sulfurique à 66° B. (formation de méthyl-dés-oxybenzoïne sans transposition).

II. — Oxyde diéthylénique correspondant à l'éthylhydrobenzoïne. — Distillation à la pression ordinaire avec ou sans trace d'acide sulfurique (formation de diphenylbutanone par isomérisation avec migration phénylique).

Action de l'acide sulfurique à 66° B. (formation de diphenylbutanone par isomérisation avec migration phénylique).

III. — Oxyde diéthylénique correspondant au diméthylphénylglycol : Distillation à la pression ordinaire en présence de trace d'acide sulfurique (formation d'aldéhyde par isomérisation avec migration phénylique).¹

Action de l'acide sulfurique à 66° B. (formation de phénylbutanone par isomérisation avec migration méthylque).

DEUXIÈME PARTIE

SUR QUELQUES TRANSPOSITIONS RÉTROPINACOLIQUES.

I. — Étude de la déshydratation du méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3.

1° *Méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3* : Préparation, dérivés (phényluréthane et éther acétique), déshydratation.

2° *Méthyl-2-diphényl-1.1-propanol-1* : Préparation, déshydratation.

3° *Méthyl-2-diphényl-1.1-propène-1.2* : Dérivé nitrosé, oxydation.

II. — Étude de la déshydratation du diphényl-3.3-pentanol-4.

- 1° *Diphényl-3.3-pentanol-4* : Préparation, déshydratation.
- 2° *Diphényl-3.4-pentanol-2* : Préparation, déshydratation.
- 3° *Diphényl-2.3-pentène-2.3* : Oxydation.

III. — Étude de la déshydratation du diphényl-2.2-butanol-3.

- 1° *Diphényl-2.2-butanol-3* : Préparation, déshydratation.
- 2° *Diphényl-2.3-butanol-3* : Préparation, déshydratation.
- 3° *Diphényl-2.3-butène-2.3* : Oxydation, dérivé dibromé.

IV. — Étude de la déshydratation du triphényl-2.2.3-propanol-3.

- 1° *Triphényl-2.2.3-propanol-3* : Préparation, éther acétique et déshydratation.
- 2° *Triphényl-1.1.2-propanol-2* : Préparation, déshydratation.
- 3° *Triphényl-1.1.2-propanol-1* : Préparation, déshydratation.
- 4° *Triphényl-1.1.2-propène-1.2* : Oxydation, dérivé dibromé.

V. — Étude de la déshydratation du diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2.

1° *Diphényl-1.2-di-p-anisyl-1.1-éthanol-2* : Préparation, déshydratation par l'acide concentré, par l'acide à 50 0/0, par distillation sous pression réduite en présence de trace d'acide sulfurique.

2° *Diphényl-1.1-di-p-anisyl-2.2-éthanol-1* : Préparation, déshydratation.

3° *Diphényl-1.1-di-p-anisyl-2.3-éthylène-1.2*.

PREMIÈRE PARTIE

SUR LES TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES DANS LA SÉRIE DES ALCOYLHYDROBENZOÏNES ET DES DIALCOYLPHÉNYLGLYCOLS.

Action des acides sur les α -glycols aromatiques trisubstitués (alcoylhydrobenzoïnes, dialcoylphénylglycols) et sur les oxydes correspondants (oxydes d'éthylène et oxydes diéthyléniques).

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

La *transposition hydrobenzoïnique* consiste dans la transformation de l'hydrobenzoïne, glycol bisecondaire qui appartient au type diphényléthane symétrique, en aldéhyde diphénylacétique qui appartient au type diphényléthane dissymétrique.

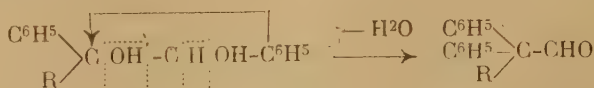


Cette réaction qui s'effectue sous l'influence des agents déshydratants ne donne, dans le cas des glycols aliphatiques de même structure, que la cétone correspondante, sans transposition.



L'étude de la déshydratation des α -glycols secondaires tertiaires, homologues alcoylés de l'hydrobenzoïne, a conduit MM. Tiffeneau

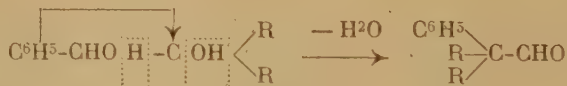
et Dorlencourt (1) à des résultats analogues à ceux fournis par l'hydrobenzoïne.



Il apparaît donc clairement que dans ces réactions, c'est l'oxyhydre tertiaire qui a été éliminé, et que l'oxygène persistant est bien celui de la fonction alcool secondaire. Il n'y a donc pas eu élimination de l'oxyhydre sur cette fonction alcool secondaire, suivant le mode de dissociation éthylidénique considéré par M. Tiffeneau (2) comme la cause de la migration dans la transposition rétropinacolique.

Tandis que toutes ces réactions transpositrices, se rattachent au même type hydrobenzoïne, on constate qu'il est possible de réaliser des transpositions analogues avec des glycols secondaires, tertiaires, d'un type un peu différent, pourvu que ces glycols possèdent toujours un groupement C^6H_5 au voisinage de la fonction alcool secondaire.

C'est ainsi, qu'avec les phénylglycols dialcoylés du type ci-dessous, MM. Tiffeneau et Dorlencourt (3) ont obtenu les mêmes phénomènes transpositeurs.



Il résulte nettement de ces faits que c'est seulement la portion $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CHOH-}$ commune aux alcoylhydrobenzoïnes et aux alcools ci-dessus, qui est tout à la fois le point de départ et la condition nécessaire du phénomène migrateur.

Aussi peut-on, comme le propose M. Tiffeneau, appeler cette transposition *semi-hydrobenzoïnique*.

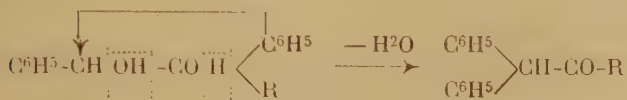
Ce premier point étant acquis, nous allons voir que l'autre portion de la molécule de ces glycols, peut également donner lieu à des migrations carbonées qui ne seront pas toujours nécessairement phényliques.

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. de Chim. et de Phys.* (8), t. 16, p. 237-257.

(2) TIFFENEAU, *Rev. G. des Sc.*, 1907, t. 18, p. 583-594. — *Les Récents Progrès de la Chimie* (3), p. 181-220.

(3) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*

Une étude plus approfondie des modes de déshydratation acide des alcoylhydrobenzoïnes a en effet fourni à M. Orékhoff (1) soit seul, soit en commun avec M. Tiffeneau (2), des résultats inattendus. L'acide sulfurique concentré transforme ces glycols en cétones (3) et non en aldéhydes, par suite d'une migration qui est toujours phénylique, mais qui, cette fois, se produit avec l'autre radical phényle.



Ainsi, ce n'est plus seulement la partie $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CHOH-}$ qui est susceptible d'être l'origine du phénomène de transposition, mais aussi, pour des conditions un peu différentes, la partie $-\text{COH} < \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{R} \end{array}$. Pour cela, il a fallu que l'oxhydryle de la fonction alcool secondaire, généralement plus stable, s'élimine et laisse persister l'oxygène de la fonction tertiaire. C'est là une constatation nouvelle qui ne laisse pas d'être troublante et qui mérite un examen plus approfondi.

Aussi, sans chercher pour l'instant à savoir pourquoi, sous l'influence de tel ou tel réactif, c'est l'oxygène de l'oxhydryle secondaire ou du tertiaire qui persiste, nous pouvons constater que, lorsque c'est celui de l'oxhydryle tertiaire, la portion de la molécule contenant cet oxhydryle $-\text{COH} < \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{R} \end{array}$ se trouve exactement dans la situation d'une pinacone, et, la transposition s'effectue suivant les mêmes règles que pour les pinacones. Ce serait ici une transposition *semi-pinacologique*.

S'il en est bien ainsi, cette transposition devrait pouvoir se produire avec des glycols ne possédant plus de C^6H_5 du côté migrant, puisque les pinacones aliphatiques se transposent aussi inélectablement que les aromatiques.

Déjà MM. Tiffeneau et Orékhoff (4) avaient constaté qu'il en est bien ainsi avec les iodhydrines correspondant à ces glycols, lorsque dans celles-ci, l'iode est fixé sur le carbone secondaire.

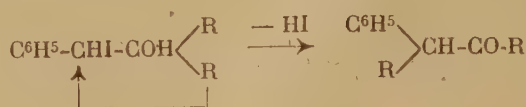
(1) ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1919, t. 25, p. 183.

(2) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *C. R.*, 1920, t. 171, p. 401.

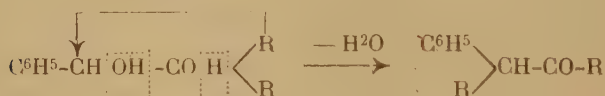
(3) Il se forme le plus souvent dans ce cas deux cétones : l'alcoyldésoxybenzoïne et une cétone transposée.

(4) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *C. R.*, 14 février 1921, t. 172, p. 387.

Dans ce cas, en effet, l'azotate d'argent élimine l'iode et laisse libre l'oxyhydre tertiaire :



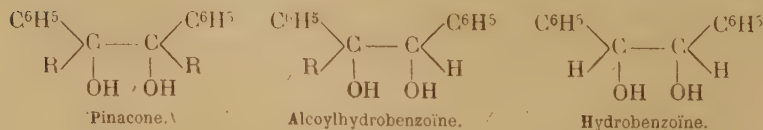
J'ai pu de mon côté arriver à un résultat analogue, non plus avec les iodhydrines de ce type, mais avec les glycols eux-mêmes. En opérant avec l'acide sulfurique concentré, c'est-à-dire, en me plaçant dans des conditions différentes de celles qui avaient donné à MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) la migration phénylique, j'ai obtenu la transposition suivante :



On voit que cette transposition n'est plus phénylique puisque c'est un radical aliphatique qui émigre. Elle se rattache à la transposition pinacolique. En effet, la portion de la molécule où a lieu le phénomène transpositeur a la structure d'une moitié de pinacone $\text{-COH} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{R} \end{array}$.

Dès lors, on peut également se demander, si la migration phénylique observée dans l'autre portion des alcoylhydrobenzoïnes $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CHOH-}$ ne se rattache pas, elle aussi, à la transposition pinacolique. M. Tiffeneau (2) estime qu'il en est bien ainsi et que toutes ces transpositions, même celle de l'hydrobenzoïne, se rattachent à la transposition pinacolique.

On peut, en effet, formuler tous ces glycols de la façon suivante :



(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*

(2) TIFFENEAU, *C. R.*, 14 février 1921, t. 172, p. 387.

On voit que ces schémas ne diffèrent entre eux que par le remplacement d'un ou de deux radicaux R par H. Or, ce qui, à première vue, caractérise la transposition des pinacones à savoir la *nécessité structurale* du phénomène transpositeur, se retrouve aussi inévitablement pour l'hydrobenzoïne et ses dérivés alcoylés, car, dans les deux cas, les deux substituants en présence sont C⁶H⁵ et H, et le phényle émigre toujours de préférence à l'hydrogène (1).

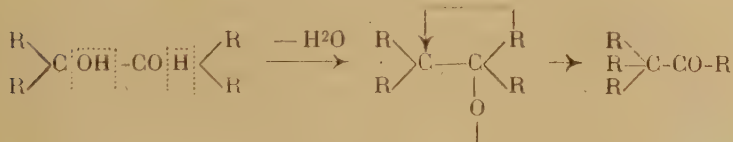
Aussi, le rattachement de toutes ces transpositions aux transpositions pinacoliques, apparaît-il des plus logiques.

Il ne resterait plus maintenant qu'une dernière question à résoudre. Pourquoi, suivant le réactif employé, est-ce tantôt l'oxhydride tertiaire, tantôt l'oxhydride secondaire qui s'élimine, alors que, *à priori*, ce devrait toujours être normalement l'oxhydride tertiaire dont la capacité de saturation est plus faible ?

Cette question est trop complexe pour pouvoir être résolue séparément; elle est liée en effet à un problème, plus ardu encore, celui du mécanisme de la réaction.

Je ne m'attarderai pas à rappeler ici les diverses hypothèses qui ont été proposées pour la transposition pinacolique et qui peuvent s'appliquer aux transpositions hydrobenzoïniques et semi-hydrobenzoïniques (triméthylénisation, tétraméthylénisation, échange préalable à la déshydratation). Toutes ces hypothèses ont été reconnues insoutenables et doivent être définitivement écartées.

La seule formule qui schématise parfaitement la transposition pinacolique et qui en explique le mieux le mécanisme est la suivante (2) :

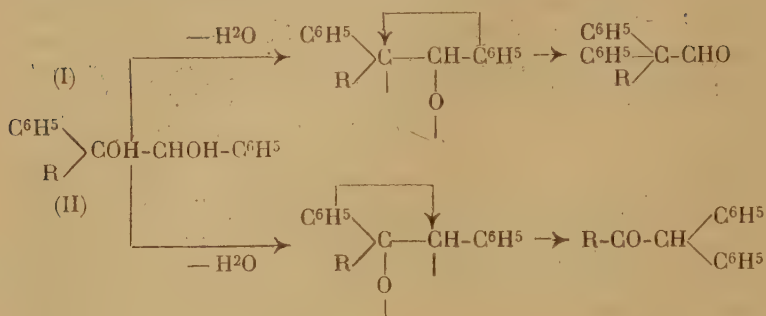


Appliqués aux deux cas des transpositions des alcoylhydro-

(1) Il n'en serait pas de même si le groupement phényle était remplacé par un substituant aliphatique, car dans ce cas l'hydrogène l'emporterait sur ce substituant et il n'y aurait pas transposition.

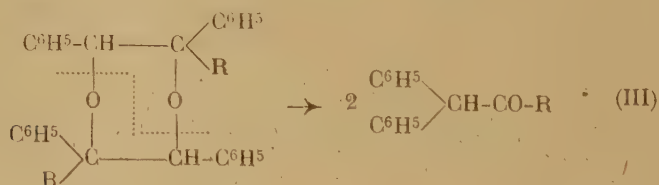
(2) TIFFENEAU, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 683. — *Rev. G. des Sc.*, 1907, t. 18, p. 589.

benzoïnes, ces schémas se formulent comme suit :



Faut-il admettre que ces deux formes intermédiaires, dérivent directement du même glycol par élimination, dans un cas, de l'oxhydride tertiaire, dans l'autre, de l'oxhydride secondaire? C'est l'hypothèse qu'avaient faite MM. Tiffeneau et Orékhoff (1).

Il semble cependant difficile, même en tenant compte de la nature différente des réactifs employés, d'admettre cette hypothèse. On peut supposer que seule, la structure I dérive directement du glycol, par élimination directe de l'oxhydride tertiaire (phénomène normal et qui correspond à tous les faits connus); l'autre dériverait d'un composé intermédiaire, oxyde d'éthylène ou oxyde diéthylénique, qui subirait immédiatement une rupture de l'oxygène pontal :

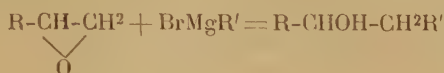


Remarquons toutefois, qu'ici encore, il faudrait admettre que la rupture a eu lieu du côté où l'oxygène devrait posséder la plus grande capacité de saturation. A première vue, cette hypothèse ne paraît donc pas plus vraisemblable que la première, d'autant que la rupture de la plupart des oxydes d'éthylène s'effectue du

(1) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *C. R.*, t, **171**, p. 400.

côté où l'oxygène a le moins d'affinité, c'est-à-dire dans sa liaison avec le carbone le plus substitué.

On peut cependant faire observer que MM. Fourneau et Tiffeneau (1) pour quelques oxydes éthyléniques ont obtenu la rupture de l'oxygène du côté du carbone le moins substitué :



De mon côté, j'ai pu isomériser suivant le schéma III les oxydes diéthyléniques correspondant au diméthylphénylglycol et à l'éthyl-diphénylglycol, ainsi que l'oxyde de diméthylstyrolène.

Ces quelques faits montrent que l'hypothèse d'un oxyde comme composé intermédiaire ne saurait être formellement exclue, puisque nous possédons quelques exemples d'oxydes où la rupture de l'oxygène s'effectue du côté du carbone le moins substitué.

En résumé, on pourrait admettre que la déshydratation des α -glycols aromatiques trisubstitués, par l'acide sulfurique dilué, est une réaction monomoléculaire, sans formation de produit intermédiaire, ce qui est d'accord avec les conclusions de Montagne et Meerburg (2).

Par contre, la déshydratation des mêmes glycols par l'acide sulfurique concentré ou, dans certains cas, par l'anhydride phosphorique, serait, tout au moins pour la partie de la réaction qui s'accompagne de transposition, une réaction bimoléculaire comportant la formation intermédiaire d'oxydes diéthyléniques. Ces produits, par rupture directe ou par rupture consécutive à l'addition du réactif, se transformeraient en cétones transposées.

De fait, il m'a été possible, dans l'emploi de certains réactifs, d'isoler ces oxydes diéthyléniques et de constater qu'ils se transforment comme il est indiqué ci-dessus (3).

Sans doute, ces oxydes diéthyléniques peuvent également se former par action des acides dilués sur les glycols, réaction qui conduit comme je l'ai montré à des aldéhydes et non à des

(1) FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, 19 août 1907, t. 145, p. 436.

(2) MONTAGNE et MEERBURG, *Rec. tr. chim.*, 1905, t. 24, p. 131; 1909, t. 28, p. 267-272.

(3) Il est difficile d'admettre une hydratation de ces oxydes régénérants préalablement les glycols, car l'expérience est faite en l'absence d'eau et ces oxydes sont stables vis-à-vis d'un acide moins concentré 49° B.

cétones. Mais, précisément, sous l'influence des acides dilués, les oxydes diéthyléniques ne se transforment pas. Ils ne peuvent donc pas constituer un produit intermédiaire de la première série de réactions. C'est seulement, dans la seconde série où l'emploi d'un acide plus concentré les isomérise avec transposition semi-pinacologique, qu'on peut les considérer comme des produits intermédiaires.

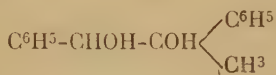
PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

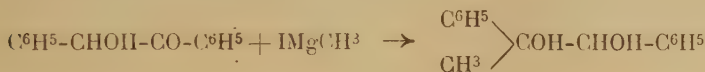
TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES DANS LA SÉRIE DES ALCOYLHYDROBENZOÏNES ET DES DIALCOYLPHÉNYLGLYCOLS

I. — Méthylhydrobenzoïne.

Diphényl-1.2-propanediol-1.2. — Méthyldiphénylglycol.

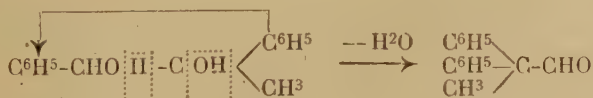


La méthylhydrobenzoïne a été obtenue (1) par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la benzoïne :



Les différents agents acides dont j'ai étudié l'action sur ce glycol sont : l'acide oxalique à 50 0/0, l'acide sulfurique à 66° B., à 49° B. et l'anhydride phosphorique. Ces deux derniers ont fourni exclusivement l'oxyde diéthylénique (2).

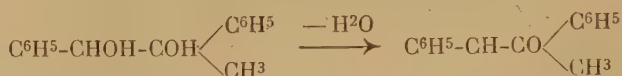
Avec l'acide oxalique à 50 0/0 il s'est formé, par *migration phénylique*, du diphénylpropanal comme l'avaient déjà obtenu MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) par action de l'acide sulfurique au 1/5 :



(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*

(2) Les oxydes diéthyléniques de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne ont déjà été préparés au moyen de l'anhydride phosphorique par M. AUWERS, *D. c. G.*, t. 24, p. 1782.

Quant à l'acide sulfurique concentré à 66° B. il avait déjà fourni à MM. Tiffeneau et Orékhoff (1) la méthyl-désoxybenzoïne :



Ces résultats ont été entièrement confirmés par mes recherches.

Action de l'acide oxalique à 50 0/0 (migration phénylique).

10 gr. de méthylhydrobenzoïne chauffés pendant 5 h. à l'ébullition avec 100 cc. d'acide oxalique à 50 0/0 se transforment en un produit huileux, qui, isolé par épuisement à l'éther et évaporation du solvant, distille à 192-193° sous 25 mm. et a été identifié par sa semicarbazone F. 192° avec le diphenylpropanal déjà décrit. Le rendement de cette opération est d'environ 70 0/0.

Action de l'acide sulfurique à 66° B. (Pas de transposition).

25 gr. de glycol finement pulvérisé sont introduits par petites fractions de 1 gr. dans 200 cc. d'acide sulfurique concentré maintenu dans la glace. Le glycol se dissout dans l'acide en donnant une coloration violette caractéristique. Après 1 h. 1/2 de contact, on verse la solution dans 2 litres d'eau. La coloration violette disparaît. La solution refroidie est épuisée à l'éther. La solution étherée abandonne par évaporation des cristaux de méthyl-désoxybenzoïne, qui purifiés dans l'alcool fondent à 58°.

La semicarbazone de cette cétone fond à 215°, elle est très soluble dans l'alcool.

Action de l'acide sulfurique à 49° B. (d = 1,51). (Formation d'oxyde diéthylénique).

20 gr. de glycol sont introduits par petites fractions dans 200 cc. d'acide sulfurique à 49° B. L'acide s'échauffe peu. Le glycol se prend en une masse brunâtre. Le contact est prolongé pendant une heure et demie. On verse le tout dans l'eau. La masse résineuse séparée, est lavée à l'alcool dans lequel elle est très peu soluble. Le produit, purifié par cristallisation dans le benzène fond

(1) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *loc. cit.*, t. 171, p. 400.

à 169°. C'est l'oxyde diéthylénique correspondant au glycol. (Rendement : 60 0/0).

Analyse. — Subst., 0^{gr},43575; CO², 0^{gr},42725; H²O, 0^{gr},0785. — Trouvé : C 0/0, 85.83; H 0/0, 6.42. — Calculé pour C¹⁵H¹⁴O : C 0/0, 86.19; H 0/0, 6.66.

Cryoscopie. — Subst., 0^{gr},253; benzène, 8^{gr},072; abaissement de température, 0°,37. — Trouvé : P.M. 415. — Calculé pour (C¹⁵H¹⁴O)² : 420.

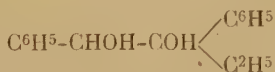
Action de l'anhydride phosphorique. (Formation d'oxyde diéthylénique).

Cette réaction a déjà été effectuée par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1). Le produit fusible à 163°, distillant à 198-200° sous 15 mm., auquel ils attribuaient la formule C³⁰H²⁴, sans doute par suite d'une erreur d'analyse, a été identifié avec l'oxyde diéthylénique correspondant à la méthylhydrobenzoïne.

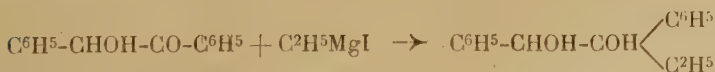
15 gr. de glycol finement pulvérisé sont ajoutés peu à peu à 10 gr. d'anhydride phosphorique et à 50 gr. de benzène. L'échauffement de la solution provoque l'ébullition du benzène. La solution est continuellement agitée. Après une demi-heure de contact, le tout se prend en une masse cristalline. On ajoute quelques centimètres cubes d'eau, puis on épuise au benzène. Après distillation du solvant, des cristaux apparaissent qui, après une nouvelle cristallisation, dans le benzène fondent à 169° et sont identiques avec le produit obtenu par action de l'acide sulfurique à 49° B sur le glycol.

II. — Ethylhydrobenzoïne.

Diphényl-1.2-butanediol-1.2- Ethyldiphénylglycol.



Ce glycol s'obtient (2) par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur la benzoïne :

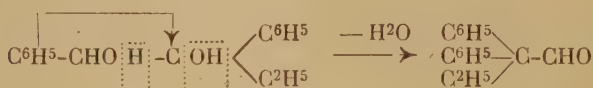


(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Loc. cit.*, p. 253.

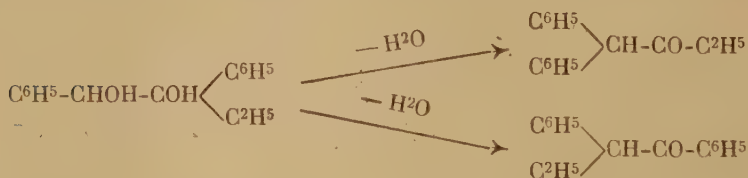
(2) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Loc. cit.*, p. 256.

Les différents agents acides dont j'ai étudié l'action sur ce glycol sont : l'acide oxalique à 50 0/0, l'acide sulfurique à 49° B. et l'anhydride phosphorique; ces deux derniers donnent uniquement l'oxyde diéthylénique.

Avec l'acide oxalique à 50 0/0, on obtient par migration phénylique, le diphénylbutanal déjà préparé par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) au moyen de l'acide sulfurique au 1/5 :



Quant à l'acide sulfurique concentré à 66° B, il avait fourni à MM. Tiffeneau et Orékhoff (2) les deux cétones possibles l'éthylde-soxybenzoïne et la diphénylbutanone :



Action de l'acide oxalique à 50 0/0. (Migration phénylique).

On chauffe pendant 5 heures à l'ébullition 10 gr. d'éthylhydrobenzoïne et 100 cc. d'acide oxalique à 50 0/0. On isole 8 gr. de produit brut que l'on rectifie dans le vide. La majorité du produit distille à 190°-195° sous 17 mm. et donne une semicarbazone fusible à 175°, ce qui a permis de l'identifier avec le diphénylbutanal.

Action de l'acide sulfurique à 49° B. (d=1,51). (Formation d'oxyde diéthylénique).

10 gr. de glycol sont introduits par petites fractions dans 100 cc. d'acide sulfurique à 49° B. Le glycol se prend en masse et brunit rapidement. Après une heure de contact, on verse la solution dans de l'eau glacée et l'on sépare la masse résineuse par essorage. Ce

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Loc. cit.*, p. 257.

(2) TIFFENEAU et OREKHOFF, *Loc. cit.*, p. 401.

produit est dissous dans l'alcool bouillant qui laisse cristalliser 6 gr. d'oxyde diéthylénique, fusibles à 136°-137°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},156; CO², 0^{gr},491; H²O, 0^{gr},0996. — Trouvé : C 0/0, 85.83; H 0/0, 7.09. — Calculé pour C⁴H⁶O : C 0/0, 85.71; H 0/0, 7.14.

Cryoscopie. — Subst., 0^{gr},562; benzène, 11^{gr},168; abaissement de température, 0°,56. — Trouvé : P. M. 442. — Calculé pour (C⁴H⁶O)² : 444.

Action de l'anhydride phosphorique. (Formation d'oxyde diéthylénique).

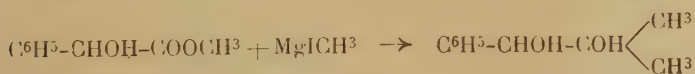
9 gr. de glycol sont ajoutés peu à peu à 4^{gr},7 d'anhydride phosphorique et 25 cc. de benzène. Après une demi-heure de contact pendant laquelle on agite constamment, le tout se prend en une masse cristalline. On ajoute un peu d'eau et l'on épuise au benzène. Le solvant séché est évaporé. L'huile résiduelle est dissoute dans l'alcool. Par refroidissement, il apparait une abondante cristallisation. Ces cristaux recueillis et séchés fondent à 136°-137°. Le rendement est de 45 0/0. Ce produit est identique avec celui qui est obtenu par action de l'acide sulfurique à 49° B. sur l'éthylhydrobenzoïne.

III. — Diméthylphénylglycol.

Méthyl-2-phényl-1-propanediol-1.2 :



Ce glycol est obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le phénylglycolate de méthyle (1) :

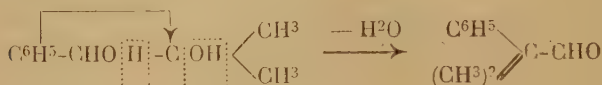


Il fond à 63° et distille sans décomposition à 260° à la pression ordinaire.

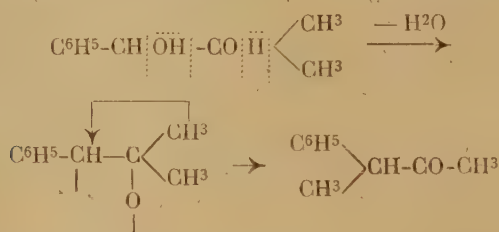
J'ai étudié successivement l'action de l'acide sulfurique au 1/5, de l'acide oxalique à 50 0/0, de l'acide sulfurique à 66° B. et de l'anhydride phosphorique sur le diméthylphénylglycol.

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Loc. cit.*, p. 247.

Déjà l'acide sulfurique avait fourni à MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) la diméthylphénylacétaldéhyde qui se forme avec migration phénylique. Reprenant cette expérience, j'ai isolé à côté de l'aldéhyde, l'oxyde diéthylénique correspondant (2). Ce produit se forme également par action de l'acide oxalique à 500/0 sur le glycol :



Par contre, avec l'acide sulfurique concentré, on obtient uniquement la cétone transposée (phénylbutanone) avec migration du méthyle :



Quant à l'anhydride phosphorique, il a conduit à un résultat curieux (3). Les produits obtenus sont les deux produits de transposition : migration phénylique (aldéhyde diméthylphénylacétique), migration méthylique (phénylbutanone).

Action de l'acide sulfurique au 1/5. Formation simultanée d'aldéhyde (migration phénylique) et d'oxyde diéthylénique.

25 gr. de glycol sont chauffés à l'ébullition avec 350 cc. d'acide sulfurique au 1/5. Après 3 heures de chauffage, l'huile formée est

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Loc. cit.*, p. 248.

(2) Dans les mêmes conditions, c.-à-d. avec l'acide sulfurique dilué, MM. Limpricht et Schwanert, *Ann. Lieb.*, t. 160, p. 186, ont obtenu l'oxyde diéthylénique de l'hydrobenzoïne.

(3) Un fait analogue a été observé par MM. Tiffeneau et Orékhoïff (*C. R.*, 30 août 1920, t. 171, p. 473) dans la déshydratation de l'anisyl-diphénylglycol par l'acide sulfurique dilué. A côté de l'anisyl-diphénylacétaldéhyde, produit par migration anisyl- (transposition hydrobenzoïnique) il se forme de l'anisyl-désoxybenzoïne par migration phénylique (transposition semi-pinacolique).

épuisée à l'éther. Elle est séchée sur du sulfate de soude anhydre et distillée sous pression réduite.

La fraction distillant à 105-110° sous 14 mm. est identifiée avec la diméthylphénylacétaldéhyde.

La fraction distillant à 200-210° sous 14 mm. (60 0/0 du produit brut) est constituée par l'oxyde diéthylénique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},146; CO², 0^{gr},433; H²O, 0^{gr},106. — Trouvé : C 0/0, 81.16; H 0/0, 8.06. — Calculé pour C¹⁰H¹²O : C 0/0, 81.01; H 0/0, 8.10.

Cryoscopie. — Subst., 0^{gr},594; benzène, 9^{gr},3175; abaissement de température, 1°,08. — Trouvé : P. M. 299. — Calculé pour (C¹⁰H¹²O)² : 296.

Action de l'acide oxalique à 50 0/0. (Formation d'oxyde diéthylénique).

On fait bouillir pendant 5 heures, 10 gr. de diméthylphénylglycol avec 100 cm. d'acide oxalique à 50 0/0. Le glycol se transforme peu à peu en une huile épaisse. Cette huile est épuisée à l'éther, séchée sur du sulfate de soude anhydre, distillée sous pression réduite après évaporation du solvant. La majorité du produit (8 gr.) distille à 212°-215° sous 25 mm. et est constituée par l'oxyde diéthylénique.

Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B. (Migration méthylique).

On introduit peu à peu 20 gr. de glycol finement pulvérisé, dans 200 cc. d'acide sulfurique concentré, refroidi dans la glace. Le glycol se dissout dans l'acide avec une coloration orangée. On laisse reposer pendant 1 h. 1/2, puis on verse la solution dans deux litres d'eau. On épuise à l'éther, on sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation du solvant on rectifie le résidu sous pression réduite. On obtient 10 gr. de phénylbutanone déjà décrite (1) distillant à 106°-107° sous 17 mm. (Semicarbazone : 172°).

Action de l'anhydride phosphorique. (Migrations phénylique et méthylique).

On ajoute par petites portions 20 gr. de glycol à 18 gr. d'anhydride phosphorique et à 40 gr. de benzène que l'on agite constam-

(1) TIFFENEAU, *Ann. chim. phys.*, (8), t. 10.

ment. Après 1/2 heure de contact, on épuise au benzène. Le benzène séché est évaporé. Par distillation sous pression réduite, on isole une fraction (14 gr.) qui distille à 100°-110° sous 20 mm. Cette huile est dissoute dans l'alcool et mélangée à une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales. Après quelques heures, des aiguilles incolores se séparent. Séchées, elles fondent à 110°. Recristallisé dans l'alcool, le produit isolé fond à 172° et a été identifié avec la semicarbazone de la phénylbutanone (F. 172°).

Au filtrat de la semicarbazone, on ajoute peu à peu de l'eau. Il se sépare alors de nouvelles aiguilles, qui, séchées, fondent à 110° et donnent après deux nouvelles cristallisations dans l'alcool un produit pur fusible à 176° qui a été identifié avec la semicarbazone de la diméthylphénylacétaldéhyde (F. 177°).

La séparation de ces deux semicarbazones a pu se faire facilement grâce à leur grande différence de solubilité dans l'alcool.

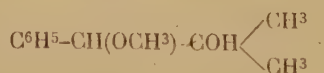
La semicarbazone de la phénylbutanone est beaucoup moins soluble dans l'alcool que celle de son isomère aldéhydique. 0^{gr},2 de semicarbazone d'aldéhyde se dissolvent dans 7 cc. d'alcool à 96° à la température ordinaire.

0^{gr},2 de semicarbazone de la cétone se dissolvent dans 22 cc. d'alcool à 96° à la température ordinaire.

IV. — Ethers monométhyliques du diméthylphénylglycol.

Dans l'espoir d'éclaircir le mécanisme de ces transpositions, j'ai préparé les deux éthers monométhyliques du diméthylphénylglycol, et je les ai déshydratés par l'acide sulfurique concentré à 66° B. Il est probable que la transposition migratrice a été précédée d'une saponification de la fonction éther, car pour les deux éthers monométhylés, j'ai obtenu la phénylbutanone c'est-à-dire le même produit de transposition que celui fourni par le glycol lui-même.

1. — Méthoxy-1-phényl-1-méthyl-2-propanol-2.



Ce produit a été préparé à partir du méthoxyphénylacétate

d'éthyle obtenu par action du méthylate de sodium sur l'éther phénylchloracétique (1).

Le méthoxyéther est versé dans une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium, et isolé à la façon habituelle.

Le glycol méthylé bout à 125° sous 22 mm. Soumis à l'action de l'acide sulfurique au tiers, il a fourni à MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) la diméthylphénylacétaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHO}$ par migration phénylique, mais l'action de l'acide sulfurique concentré n'avait jamais été étudiée.

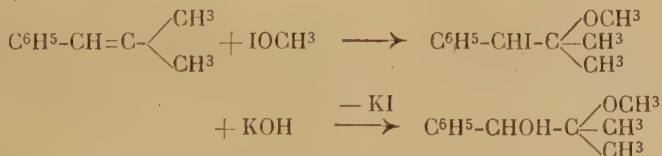
*Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.
(Migration méthylique).*

5 gr. de cet éther sont introduits dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré maintenu à 0° dans lequel ils se dissolvent avec une coloration orangée. Après 1 h. 1/2 de contact, la solution est versée dans l'eau et épuisée à l'éther. Le résidu est identifié par sa semicarbazone (F. 172°) avec la phénylbutanone. Le rendement de cette réaction en cétone est très faible.

2. — Méthoxy-2-phényl-1-méthyl-2-propanol-1.



Ce produit a été préparé en soumettant la méthyliodhydrine dérivée du diméthylstyrolène, à l'action de la potasse alcoolique (2) :



Traité par l'acide sulfurique au tiers cet éther a fourni à MM. Tiffeneau et Oréhoff (2) la diméthylphénylacétaldéhyde avec migration phénylique.

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Loc. cit.*, p. 249.

(2) TIFFENEAU et ORÉHOFF, *C. R.*, 14 février 1921, t. 172, p. 387.

*Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.
(Migration méthylique).*

5 gr. de cet éther sont introduits dans l'acide sulfurique concentré maintenu à 0°. La solution s'échauffe fortement. L'éther méthylique du glycol se dissout dans l'acide avec une coloration orangée. Après 1 h. 1/2 de contact, la solution est versée dans 2 litres d'eau, épuisée à l'éther. Le résidu, après évaporation du solvant, est identifié par sa semicarbazone avec la phénylbutanone.

Action de l'anhydride phosphorique. (L'éther n'est pas attaqué).

L'anhydride phosphorique employé dans les conditions exposées précédemment pour le diméthylphénylglycol, est sans action sur le méthoxyméthylphénylpropanol.

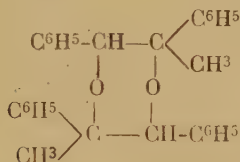
De toutes ces expériences, on ne peut tirer aucune conclusion ferme sur le mécanisme réactionnel, car si P_2O_5 ne réagit pas, c'est qu'il n'est pas capable de saponifier la fonction éther oxyde. Au contraire l'acide sulfurique à 66° B peut effectuer cette saponification et, vis-à-vis de cet acide, l'éther se comporte comme le glycol. On aurait pu cependant, s'attendre à voir dans l'éther ci-dessus la déshydratation de $CHOH$ par P_2O_5 , comme elle a lieu dans les expériences de Blaise et Courtot (1) avec l'éther phényloxyphivalique.

(1) BLAISE et COURTOT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 589.

CHAPITRE II

ISOMÉRISATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE EN ALDÉHYDES ET CÉTONES

I. — Oxyde diéthylénique correspondant à la méthylhydrobenzoïne.

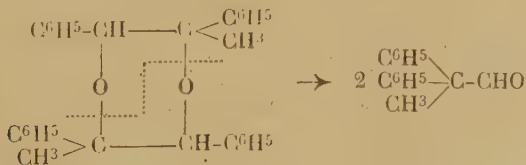


Cet oxyde que j'ai isolé, dans les réactions précédentes (p. 16 et 17), fond à 169°-170°. Il distille sans décomposition dans le vide vers 200°-210° sous 17 mm. (1).

Il est très soluble dans l'alcool à 96°, moins soluble dans le benzène.

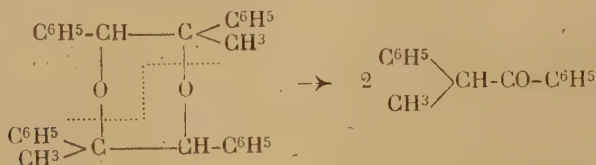
J'ai étudié l'isomérisation de cet oxyde soit par la distillation en présence d'acide sulfurique, soit par action d'acide sulfurique à 66° B.

La distillation en présence d'une trace d'acide sulfurique fournit le diphénylpropanal, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le plus substitué et migration du phényle :



(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*, p. 253.

Par contre, l'acide concentré conduit à la méthyldésoxybenzoïne, sans transposition; cet acide se comporte donc ici comme avec la méthylhydrobenzoïne elle-même.



Quant à l'acide sulfurique au 4/5, il est sans action sur cet oxyde diéthylénique. Voici les détails opératoires de ces réactions.

*Distillation en présence de trace d'acide sulfurique.
(Isomérisation avec migration phénylique).*

5 gr. d'oxyde distillés à la pression ordinaire avec une trace d'acide sulfurique se transforment en une huile qui est isolée par épuisement à l'éther. Traitée par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales, elle fournit un précipité fusible à 192°, qui a été identifié avec la semicarbazone du diphénylpropanal. Le rendement de cette réaction ne dépasse pas 50 0/0.

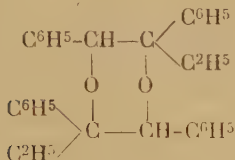
*Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.
(Isomérisation sans transposition).*

5 gr. d'oxyde, ajoutés par petites fractions finement pulvérisées à 100 cc. d'acide sulfurique concentré s'y dissolvent en lui donnant la coloration violette, obtenue dans une réaction analogue avec le glycol. La solution est versée dans l'eau, épuisée à l'éther, séchée sur du sulfate de soude anhydre. Le résidu (4 gr.), obtenu après distillation du solvant, est dissous dans l'alcool à 80° dans lequel cristallisent de fines aiguilles. Ce produit fond à 58° et a été identifié avec la méthyldésoxybenzoïne (semicarbazone F. 215°).

Action de l'acide sulfurique au 1/5. (L'oxyde n'est pas attaqué).

On chauffe à l'ébullition 5 gr. de cet oxyde avec 100 cc. d'acide sulfurique au 1/5. Après 4 heures de chauffage, on isole par épuisement à l'éther les 5 gr. d'oxyde non attaqué.

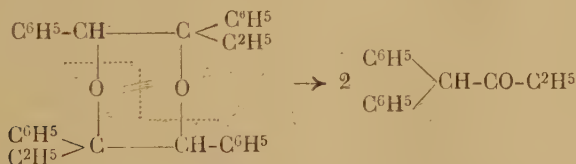
II. — Oxyde diéthylénique correspondant à l'éthylhydrobenzoïne.



J'ai obtenu cet oxyde dans l'action de P^2O^5 et de SO^4H^2 à 49°B sur l'éthylhydrobenzoïne (voir p. 18 et 19); il fond à $136^\circ\text{--}137^\circ$. Il est peu soluble dans l'alcool à 96° , plus soluble dans le benzène.

J'ai étudié l'isomérisation de ce produit soit en le distillant à la pression ordinaire avec ou sans acide sulfurique, soit par action de l'acide sulfurique concentré à 66°B .

Dans tous les cas, j'ai obtenu la diphenylbutanone, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le moins substitué et migration du phényle appartenant au carbone le plus substitué. Il y a donc dans ce cas transposition semi-pinacologique :



Avec l'acide sulfurique au 1/5, je n'ai pas réussi à transformer cet oxyde, même après plusieurs heures de chauffage à l'ébullition.

Distillation à la pression ordinaire.
(Isomérisation avec migration phénylique).

On distille cet oxyde à la pression ordinaire; il passe entre $280^\circ\text{--}299^\circ$ une huile qui, dissoute dans l'alcool et traitée par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales fournit avec un mauvais rendement une semicarbazone (F. $193^\circ\text{--}194^\circ$) identifiée avec la semicarbazone de la diphenylbutanone.

*Distillation en présence de trace d'acide sulfurique.
(Isomérisation avec migration phénylique).*

On distille à la pression ordinaire avec un peu de ponce sulfurique 5 gr. d'oxyde. L'huile distillée (3 gr.) isolée par épuisement à l'éther est identifiée par sa semicarbazone (F. 193°-194°) avec la diphénylbutanone.

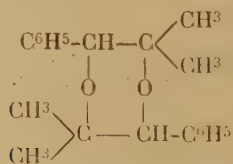
*Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.
(Isomérisation avec migration phénylique).*

5 gr. d'oxyde sont dissous dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré à 66° B. Ils colorent l'acide en rouge comme le fait aussi le glycol correspondant. La solution après quelques heures de contact est versée dans l'eau, épuisée à l'éther. Le résidu obtenu après distillation du solvant est identifié avec la diphénylbutanone (Semicarbazone F. 193°-194°). Le rendement de cette réaction est de 50 0/0.

Action de l'acide sulfurique au 1/5. (L'oxyde n'est pas attaqué).

5 gr. d'oxyde sont chauffés pendant 4 heures avec 100 cc. d'acide sulfurique au 1/5. Le produit isolé est constitué par l'oxyde non attaqué.

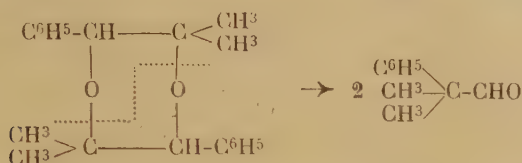
**III. — Oxyde diéthylénique correspondant
au diméthylphénylglycol.**



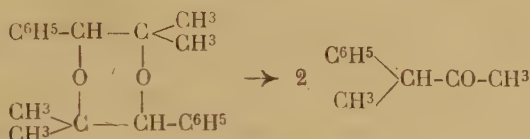
J'ai obtenu cet oxyde dans l'action des acides moyennement dilués sur le diméthylphénylglycol (voir p. 20 et 21) ; il distille à 212° sous 25 mm. C'est un liquide épais incolore dont la densité à 0° est 1,070.

J'ai étudié l'isomérisation de cet oxyde soit par distillation à la pression ordinaire en présence d'acide sulfurique, soit par action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.

En distillant cet oxyde avec une trace d'acide sulfurique, j'ai obtenu la diméthylphénylacétaldéhyde, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le plus substitué et migration phénylique. Il y a donc eu transposition semi-hydrobenzoïnique :



Avec l'acide sulfurique concentré, j'ai isolé la phénylbutanone, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbure le moins substitué et migration du groupement méthyle, suivant la formule suivante :



Il y a eu, dans ce cas, transposition semi-pinacolique.

Quant à l'acide sulfurique au 1/5 il n'attaque pas cet oxyde diéthylénique.

*Distillation en présence de trace d'acide sulfurique
(Isomérisation avec migration phénylique).*

On distille à la pression ordinaire, avec de la ponce sulfurique, 10 gr. de cet oxyde. Le distillat, dissous dans l'alcool à 96°, est traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales. Un précipité abondant se forme. Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 96°, on l'identifie avec la semicarbazone du méthylphénylpropanal (F. 177°).

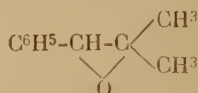
*Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B
(Isomérisation avec migration du groupement méthyle).*

15 gr. de cet oxyde diéthylénique sont dissous dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré avec une coloration orangée. La solution versée dans l'eau est épuisée à l'éther. Le résidu (14 gr.) après évaporation du solvant, est distillé sous pression réduite (106-108° sous 25 mm.) et a été identifié par ses constantes physiques et sa semicarbazone (F. 172°) avec la phénylbutanone.

*Action de l'acide sulfurique au 1/5
(L'oxyde n'est pas attaqué).*

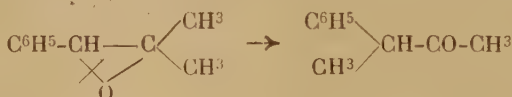
On fait bouillir pendant 4 h., 10 gr. de cet oxyde avec 100 cc. d'acide sulfurique au 1/5. L'huile résiduelle isolée par épuisement à l'éther et évaporation du solvant distille à 210-212° sous 25 mm. et possède les constantes physiques de l'oxyde diéthylénique employé. Le produit primitif est donc resté inattaqué.

IV. — Oxyde de diméthylstyrolène.

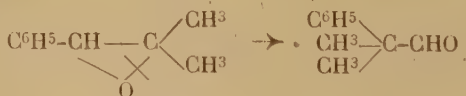


Cet oxyde a été préparé par action de la potasse sèche sur l'iodhydrine dérivée du diméthylstyrolène, suivant les indications de MM. Tiffeneau et Orékhoff (1).

J'ai isomérisé cet oxyde par l'acide sulfurique concentré. J'ai obtenu la phénylbutanone par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbure le moins substitué et migration du groupement méthyle :



On sait qu'en chauffant ce même produit avec des traces d'acide sulfurique ou présence de chlorure de zinc, MM. Tiffeneau et Orékhoff (*loc. cit.*) ont isolé le méthylphénylpropanal, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbure le plus substitué et migration phénylique :



*Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B
(Isomérisation avec migration du groupement méthyle).*

5 gr. d'oxyde se dissolvent dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré avec un fort dégagement de chaleur. Une partie de l'oxyde se polymérise. La solution est versée dans l'eau, filtrée, épuisée à l'éther. L'huile résiduelle (2 gr.) est identifiée par sa semicarbazone (F. 172°) avec la phénylbutanone.

(1) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *C. R.*, 14 février 1921, t. 172, p. 388.

DEUXIÈME PARTIE

SUR QUELQUES TRANSPOSITIONS RETROPINACOLIQUES

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Les alcools primaires et secondaires trisubstitués appartenant au type R^3C-CH_2OH et $R^3C-CHOH-R$ se déshydratent avec migration de l'un des trois radicaux substituants et passage à un type symétrique ou moins dissymétrique.



C'est la transposition dite rétropinacolique.

Pour expliquer le mécanisme de cette transposition, de nombreuses interprétations ont été proposées.

On a tout d'abord admis que l'élimination d'eau pouvait avoir lieu entre l'oxhydyle alcoolique et l'hydrogène du radical migrateur avec formation d'un anneau triméthylénique (1) qui s'ouvrirait aussitôt dans une nouvelle position. Cette hypothèse a du être abandonnée parce que certains radicaux migrants ne possèdent pas l'hydrogène disponible (migration d'un carboxyle éthérifié, Blaise et Courtot), ou ne le possèdent pas dans la position où s'effectue la migration (migration des radicaux aromatiques).

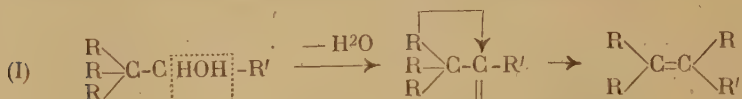
Certains auteurs ont supposé qu'il y aurait avant la déshydratation, un échange entre le radical migrateur et l'hydrogène de la fonction alcoolique (2). Il ne semble pas que cette manière de voir que rien ne justifie ait prévalu.

(1) COUTURIER, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 26, p. 491 (1891).

KLINGER et LONNES, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 2158.

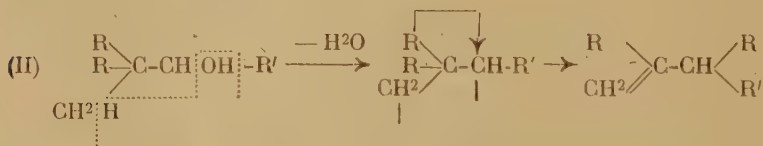
(2) ZELINSKY et ZELIKOF, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 3249. — A. WERNER et A. GROB, *D. ch. G.*, 1903, t. 37, p. 2387.

L'hypothèse la plus simple a été proposée par M. Tiffeneau (1), elle consiste dans l'élimination de l'eau sur le même atome de carbone par une sorte de dissociation éthyldénique analogue à celles qui ont été étudiées par Nef dans d'autres réactions :



Toutefois cette hypothèse ne peut pas s'appliquer aux alcools tertiaires polysubstitués. Or, l'étude de la déshydratation de ces alcools a montré que les uns se transforment en dérivés triméthyléniques (M^{me} Ramart-Lucas) (2), les autres subissent une transposition que l'on ne peut expliquer à première vue que par une triméthylénisation (Kishner) (3), (Ruszlcka) (4).

M. Tiffeneau a alors envisagé une nouvelle interprétation (5). Revenant à une hypothèse déjà formulée par lui en 1907 (6), il a supposé que l'élimination de H²O pouvait, dans certains cas, avoir lieu entre l'oxyhydre alcoolique et l'hydrogène d'un radical autre que le radical migrateur.



On voit que dans cette hypothèse, le carbure obtenu devrait posséder une liaison éthyldénique dissymétrique $\begin{array}{c} R \\ CH_2 \geq C - CH < R \end{array}$, tandis que dans les hypothèses antérieures cette liaison devrait être symétrique.

En fait, dans le cas de l'alcool pinacolique, ou plutôt de son chlorure, on observe sous l'action de divers alcalis la formation de ces deux composés, mais le tétraméthyléthylène est en quantité prépondérante (7).

(1) TIFFENEAU, *Rev. G. des sciences*, 1907, t. 18, p. 583-594. — *Les récents progrès de la Chimie* (3), p. 181-220.

(2) M^{me} RAMART-LUCAS, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 30, p. 349-432.

(3) KISHNER, *Jl Soc. Phys. Chim. Russe*, t. 40, p. 676 (1908), t. 42, p. 1211 (1911).

(4) RUSZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1908, t. 1, p. 130.

(5) TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 1920, t. 27, p. 459.

(6) TIFFENEAU, *Rev. G. des sciences*, loc. cit., p. 583-593.

(7) COUTURIER, loc. cit

Par contre dans le cas de la transformation du bornéol en camphène, dont Wagner puis Meerwein (1) ont montré la nature rétropinacolique, c'est le dérivé II qui se forme exclusivement.

Il y avait donc lieu d'étudier systématiquement, les transpositions rétropinacoliques, en vue de préciser la position de la double liaison dans le produit transposé. Toutefois, comme les déplacements de la double liaison sont très fréquents dans ces séries, il convenait de n'employer autant que possible, aucun agent isomérisant. Aussi ai-je, le plus souvent effectué la déshydratation transpositrice, par la simple distillation à la pression ordinaire. Dans tous les cas que j'ai étudiés et que je décris dans les pages qui vont suivre, ce sont les dérivés du type I que j'ai obtenus.

Cette étude m'a permis également de préciser un autre point non moins intéressant, celui de l'aptitude migratrice des divers radicaux.

Si nous envisageons un alcool secondaire trisubstitué possédant au moins deux radicaux substituants différents $\begin{smallmatrix} (R)^2 \\ R' \end{smallmatrix} \text{C}=\text{C}-\text{CHOH}-R'$, il est évident que la transposition peut avoir lieu de deux manières soit par migration du radical R, soit par celle du radical R' avec formation des deux produits suivants :



J'ai pu établir, dans la série rétropinacolique, que le phényle émigre de préférence aux autres radicaux. Ce fait concorde exactement avec ce qui a été observé dans d'autres types de réactions migratrices notamment dans la transposition pinacolique.

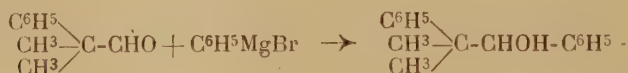
En définitive, s'il ne m'a pas été donné de fixer d'une façon certaine le mécanisme des transpositions rétropinacoliques, j'ai pu d'une part, confirmer dans cette série la prédominance migratrice du phényle sur les autres radicaux, et d'autre part établir que ces transpositions peuvent s'accomplir directement par l'action de la chaleur sans l'intervention des agents déshydratants acides.

(1) MEERWEIN, *Ann. Lieb.*, t. 396, p. 200.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

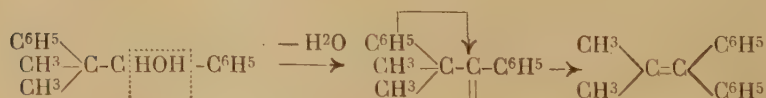
I. — ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU MÉTHYL-2-DIPHÉNYL-2.3-PROPANOL-3.

Le méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3 a été préparé en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le méthylphénylpropanal (1) :



La déshydratation de cet alcool a donné un produit distillant à 280-282° dont le dérivé nitrosé fond à 116°-117°.

Ce carbure est le méthyl-2-diphényl-1.1-propène-1.2 formé d'après la réaction transpositrice suivante :



L'identification de ce carbure a été réalisée par comparaison avec le carbure de constitution certaine obtenu par déshydratation du méthyl-2-diphényl-1.1-propanol-1 dont j'ai effectué la synthèse :



(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*, p. 248 (Voir également cette thèse page 21).

1°. — Méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3.



Préparation.

19 gr. de méthyl-2-phényl-2-propanal, dissous dans deux fois son volume d'éther sont ajoutés à une solution étherée de bromure de phénylmagnésium préparée avec 4^{gr},8 de magnésium et 32 gr. de bromure de phényle (1 1/2 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution est décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, puis épuisée par l'éther. La distillation du résidu après l'évaporation de l'éther, a fourni 16 gr. de produit passant entre 185-190° sous 18 mm.

Le méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3 se présente sous forme d'une huile légèrement jaunâtre épaisse de densité à 0° 1,080.

Analyse. — Subst., 0^{gr},403; CO², 0^{gr},34975; H²O, 0^{gr},071. — Trouvé : C 0/0, 84.66; H 0/0, 7.65. — Calculé pour C¹⁶H¹⁶O : C 0/0, 84.95; H 0/0, 7.96.

Phényluréthane.

A un gramme d'alcool dissous dans l'éther de pétrole on ajoute 0^{gr},5 d'isocyanate de phényle. Après plusieurs cristallisations dans le benzène, on obtient la phényluréthane pure fusible à 137°.

Ether acétique.

Chauffé six ou sept heures avec un excès d'anhydride acétique le méthyldiphénylpropanol se transforme en un dérivé acétylé fusible à 112°.

Analyse du dérivé acétylé. — Subst., 0^{gr},178; CO², 0^{gr},520; H²O, 0^{gr},1201. — Trouvé : C 0/0, 79.66; H 0/0, 7.49. — Calculé pour C¹⁷H¹⁶O² : C 0/0, 80; H 0/0, 7.45.

Déshydratation du méthyldiphénylpropanol.

Soit par simple distillation à la pression ordinaire, soit par distillation sous pression réduite, en présence d'un peu de ponce sulfurique, cet alcool se déshydrate en donnant un produit qui,

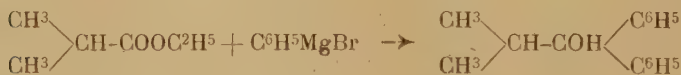
distille à 280-282°. C'est un liquide incolore. Son dérivé nitrosé fusible à 116-117°, a été identifié avec le dérivé nitrosé du méthyl-2-diphényl-1.1-propène-1.2. dont la préparation est décrite page 37.

2°. — Méthyl-2-diphényl-1.1-propanol-1.



Préparation.

Ce produit est obtenu en condensant le bromure de phénylmagnésium et l'isobutyrate d'éthyle (1).

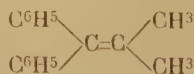


On fait tomber 11^{sr},5 d'isobutyrate d'éthyle dissous dans deux fois son volume d'éther, dans une solution étherée de bromure de phénylmagnésium (4 molécules d'organomagnésien pour 1 molécule d'éther). La solution, chauffée pendant 2 heures, est décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. L'éther est évaporé, l'huile résiduelle distille entre 170-175° sous 25 mm. J'ai pu obtenir cet alcool sous forme de cristaux incolores fusibles à 37°.

Déshydratation du méthyl-2-diphényl-1.1-propanol-1.

Ce produit se déshydrate par simple distillation à la pression ordinaire en donnant le méthyl-2-diphényl-1.1-propène-1.2 ci-dessous décrit.

3° — Méthyl-2-diphényl-1.1-propène-1.2.



(1) SABATIER et MURAT, *C. R.*, 1916, t. 156, p. 1453.

C'est un liquide incolore, qui bout à 280-282° sous 775 mm. Sa densité à 0° est 1,010.

Il fixe le brome, décolore le permanganate de potasse et fournit un dérivé nitrosé cristallisé décrit ci-dessous.

Sa constitution qui peut être déduite de son mode de préparation, a été confirmée par son oxydation chromique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},161; CO₂, 0^{gr},5405; H²O, 0^{gr},110. — Trouvé : C 0/0, 91.55; H 0/0, 7.59. — Calculé pour C¹⁰H¹⁰ : C 0/0, 92.30; H 0/0, 7.69.

Dérivé nitrosé.

A un gramme de carbure dissous dans son poids de nitrite d'amyle fraîchement distillé et maintenu à — 10°—0°, on ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique fumant, en ayant soin d'agiter constamment, afin d'éviter un trop fort échauffement d'une partie de la solution. Lorsque la solution est fortement acide, on laisse reposer quelques minutes et par agitation une abondante cristallisation apparaît. Ces cristaux lavés à l'eau, séchés, sont recristallisés dans l'alcool. Ainsi purifiés, ils fondent sans décomposition à 116-117°.

Dosage d'azote. — Subst., 0^{gr},1365; volume 16^{cc},4; T : 21°. Pression : 765 mm. — Trouvé : N %, 8^{cc},9. — Calculé pour C¹⁰H¹⁰O³N², 9^{cc},8.

Oxydation du méthyldiphénylpropène.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 4 gr. de carbure, 40 cc. d'acide acétique et 2 gr. d'acide chromique; cette quantité correspond à 2 atomes d'oxygène pour une molécule de carbure, suivant l'équation :



Quand tout l'acide chromique est ajouté, on chauffe au bain-marie 1 h. 1/2. Le produit est ensuite étendu d'eau et épuisé à l'éther. Les éthers neutralisés par le carbonate de soude sont séchés et distillés. Le résidu est distillé; on sépare 2 fractions :

1° La première fraction distille entre 280-285°; elle est formée par le carbure non attaqué;

2° La seconde fraction est constituée par la benzophénone (semi-carbazone, F. 164°).

La présence de benzophénone dans les produits d'oxydation justifie la formule $\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ du carbure.

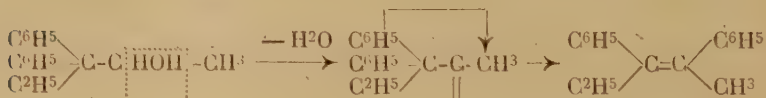
II. — ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION UD DIPHÉNYL.3.3.PENTANOL.4.

Le diphényl-3.3-pentanol-4 est obtenu en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur le diphényl-2.2-butanal déjà décrit (1) :

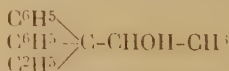


Déshydraté cet alcool donne un produit distillant à 297-299° dont les composés bromés et nitrosés ne sont pas cristallisés. Afin de fixer sa constitution, ce produit et celui obtenu par la déshydratation du diphényl-3.4-pentanol-3 $\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix} > \text{COH}-\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ ont été oxydés. La présence d'acétophénone dans les produits d'oxydation prouve que le carbure formé dans la déshydratation du diphényl-3.3-pentanol-4 possède la formule $\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ et non la formule $(\text{C}^6\text{H}^5)^2-\text{C}=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ qui n'aurait permis d'obtenir que la benzophénone et la méthyléthylcétone.

On peut donc formuler la déshydratation du diphényl-3.3-pentanol-4 de la manière suivante :



1°. — Diphényl-3.3-pentanol-4.



Préparation.

A une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium préparée avec 3^{gr},4 de magnésium et 21 gr. d'iodure de méthyle, on ajoute

(1) TIEFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*, p. 257 (Voir aussi la préparation dans cette thèse, p. 18.

30 gr. de diphénylbutanal dissous dans son volume d'éther (1 1/4 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution étherée est chauffée 2 heures au bain-marie, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. On évapore l'éther et on distille sous pression réduite le diphénylpentanol à 186-190° sous 15 mm. La densité à 0° est 1.074.

Analyse. — Subst., 0^{er}, 1175; CO², 0^{er}, 367; H²O, 0^{er}, 08375. — Trouvé : C 0/0, 85.36; H 0/0, 7.91. — Calculé pour C¹⁷H²⁰O : C 0/0, 85; H 0/0, 8.33.

Déshydratation du diphénylpentanol.

Distillé, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite en présence de trace d'acide sulfurique, le diphénylpentanol se déshydrate et donne un produit qui séché distille à 297-299° sous 765 mm.

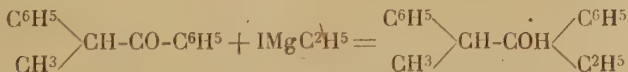
L'oxydation de ce produit, dans les conditions décrites un peu plus loin, a conduit à l'acétophénone, ce qui a permis de fixer sa constitution et de l'identifier avec le phényl-2.3-pentène-2.3.

2°. — Diphényl-3.4-pentanol-3.



Préparation.

Ce produit est obtenu par action de l'iodeure d'éthylmagnésium sur la méthyl-désoxybenzoïne :



A une solution étherée d'iodeure d'éthylmagnésium préparée avec 3 gr. de magnésium et 14 gr. d'iodeure d'éthyle, on ajoute 21 gr. de méthyl-désoxybenzoïne (1 1/4 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). La solution est chauffée 2 heures au bain-marie, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. On évapore l'éther, on distille 10 gr. de diphényl-3.4-pentanol-3 à 175° sous 15 mm.

Sa densité à 0° est 1,037.

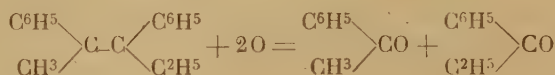
Analyse. — Subst., 0^{er}, 161; CO², 0^{er}, 4995; H²O, 0^{er}, 1165. — Trouvé : C 0/0, 84.6; H 0/0, 8.04. — Calculé pour C¹⁷H²⁰O : C 0/0, 85; H 0/0, 8.33.

Déshydratation du diphényl-3.4-pentanol-3.

Distillé à la pression ordinaire, sous pression réduite, en présence de trace d'acide sulfurique, le diphényl-3.4-pentanol-3 se déshydrate et donne le diphényl-2.3-pentène-2.3 qui séché, distille à 297-299° sous 765 mm.

*Oxydation du produit de déshydratation
du diphényl-3.3-pentanol-4 et du diphényl-3.4-pentanol-3.*

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit 8 gr. de carbure, 50 cc. d'acide acétique. On ajoute 4 gr. d'acide chromique par petites fractions; cette quantité correspond à 2 atomes d'oxygène par molécule de carbure, suivant l'équation :



Le dégagement de chaleur est assez vif. Quand tout l'acide chromique est ajouté, on chauffe 1 h. 1/2 au bain-marie. Le produit de la réaction est étendu d'eau, épuisée à l'éther. Les éthers neutralisés par le carbonate de soude sont lavés à l'eau, séchés et évaporés. Le résidu est distillé; on sépare 2 fractions :

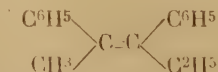
1° La première fraction passant à 205-220° est constituée par de l'acétophénone, caractérisée par sa semicarbazone (F. 202°);

2° La deuxième fraction distillant à 297-299° est formée par le carbure non attaqué.

Cette opération est répétée pour le produit de déshydratation de l'alcool secondaire et de l'alcool tertiaire; les mêmes résultats ont été trouvés dans les deux cas.

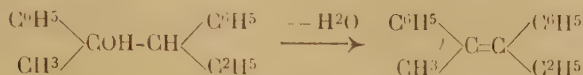
La constitution du carbure se trouve ainsi établie. Je n'ai cependant pas pu caractériser la propiophénone, sans doute par suite de son oxydation plus facile en acide benzoïque que j'ai isolé, et en acide acétique.

3°. — **Diphényl-2.3-pentène-2.3.**



Ce carbure a encore été obtenu par déshydratation du diphényl-

2.3-pentanol-2 (préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éthyl-désoxybenzoïne) :



Ce carbure est un liquide incolore qui bout à 297-299° sous 765 mm.; sa densité à 0° est 1,040.

Il fixe le brome et décolore le permanganate de potasse.

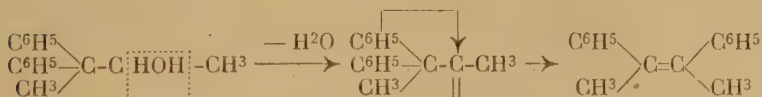
Analyse. — Subst. 0^{gr},1245; CO², 0^{gr},4185; H²O, 0^{gr},09025. — Trouvé C 0/0, 91.68; H 0/0, 8.04. — Calculé pour C¹⁷H¹⁸ : C 0/0, 91.89; H 0/0, 8.10.

III. — ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-2.2-BUTANOL-3.

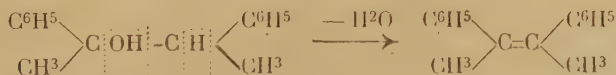
Le diphenyl-2.2-butanol-3 a été obtenu en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur le diphenyl-2.2-propanal-3 (1) :



La déshydratation du diphenyl-2.2-butanol-3 fournit (2) un produit cristallisé fusible à 104-105° formé d'après la réaction transpositrice suivante :



Ce carbure a été identifié directement avec le diphenyl-2.3-butène-3, produit unique de la déshydratation du diphenyl-2.3-butanol-2 :



(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*, p. 254. — Voir aussi la préparation dans cette thèse, p. 16.

(2) MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 396, p. 259; 1914, t. 405, p. 174. Cet auteur n'a effectué la déshydratation qu'en présence d'agents acides.

I°. — Diphényl-2.2-butanol-3.



Préparation.

A une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium, préparée avec 12 gr. d'iodure de méthyle, 2 gr. de magnésium, on ajoute 14 gr. de diphénylpropanal dissous dans deux fois son volume d'éther (1 1/4 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution est chauffée 2 heures au bain-marie; puis elle est décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué et épuisée à l'éther. Après évaporation des éthers, le résidu est distillé sous pression réduite. Il passe entre 165-170° sous 17 mm. 11 gr. de diphényl-2.2-butanol-3. Ce produit, soumis à une nouvelle rectification, distille vers 169-170° sous 17 mm.

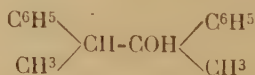
C'est un liquide épais, incolore, de densité 1.071.

Analyse. — Subst., 0^{gr}.128; CO², 0^{gr}.401; H²O, 0^{gr}.086. — Trouvé : C 0/0, 85.39; H 0/0, 7.46. — Calculé pour C¹⁶H¹⁸O : C 0/0, 84.95; H 0/0, 7.96.

Déshydratation du diphényl-2.2-butanol-3.

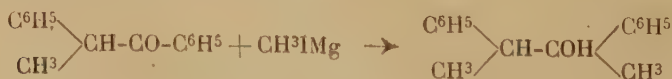
La déshydratation de cet alcool, réalisée soit par distillation à la pression ordinaire, soit par distillation sous pression réduite en présence d'une trace d'acide sulfurique, fournit un produit unique fusible à 104-105°, identifié avec le diphényl-2.3-butène-3 préparé par déshydratation du diphényl-2.3-butanol-2 (voir ci-dessous).

2°. — Diphényl-2.3-butanol-2.



Préparation.

On obtient ce produit en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur la méthyl-désoxybenzoïne :



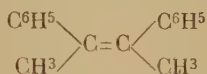
A une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium préparée avec 16 gr. d'iodure de méthyle et 2 gr. de magnésium, on ajoute 14 gr. de méthyl-désoxybenzoïne (1 1/4 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). On décompose l'organomagnésien à la manière habituelle et l'on isole 10 gr. de diphényl-2.3-butanol-2 qui distille à 170° sous 20 mm. et qui a pour densité à 0° 1.05.

Analyse. — Subst., 0^{er},129; CO², 0^{er},39875; H²O, 0^{er},0865. — Trouvé : C 0/0, 84.30; H 0/0, 7.52. — Calculé pour C¹⁸H¹⁸O : C 0/0, 84.95, H 0/0, 7.96.

Déshydratation du diphényl-2.3-butanol-2.

En distillant le diphényl-2.3-butanol-2, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite en présence de ponce sulfurique, on obtient le diphényl-2.3-butène-2.3 qui cristallise par refroidissement et fond à 104-105°.

3°. — Diphényl-2.3-butène-2.3.



Ce carbure est assez soluble dans l'alcool éthylique bouillant, 0^{er},5 de carbure dissous dans 3 cc. d'alcool à 96° bouillant cristallise abondamment par refroidissement.

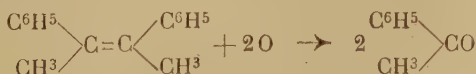
Il fond à 104-105°. En solution dans l'éther de pétrole ou le chloroforme, il fixe le brome et donne un dérivé dibromé cristallisé décrit plus loin.

Sa constitution qui résulte de son mode de préparation a été confirmée par l'oxydation chromique en milieu acétique.

Analyse. — Subst., 0^{er},890; CO², 0^{er},30075; H²O, 0^{er},0585. — Trouvé : C 0/0, 92.15; H 0/0, 7.30. — Calculé pour C¹⁸H¹⁶ : C 0/0, 92,30; H 0/0, 7.69.

Oxydation du diphényl-2.3-butène-2.3.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on ajoute 4 gr. de carbure dissous dans 50 cc. d'acide acétique 2 gr. d'acide chromique par petites fractions : cette quantité correspond à 2 atomes d'oxygène pour 1 molécule de carbure, suivant l'équation :



Quand tout l'acide chromique est ajouté, on chauffe au bain-marie pendant 1 h. 1/2. La solution est étendue d'eau, épuisée à l'éther. Les éthers, neutralisés par le carbonate de soude, sont séchés et distillés. Le résidu est dissous dans un peu d'alcool. Le carbure non attaqué cristallise. Le filtrat alcoolique est ajouté à une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales. Après quelques heures de contact une nouvelle cristallisation apparaît. On peut isoler la semicarbazone de l'acétophénone (F. 202°). La présence d'acétophénone dans les produits d'oxydation justifie la formule symétrique appliquée au carbure.

Dérivé dibromé du diphenyl-2.3-butène-2.3.

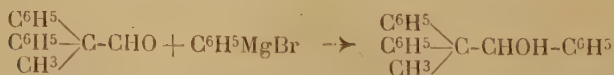
A 2 gr. de diphenyl-2.3-butène-2.3, en solution dans l'éther de pétrole, on ajoute une solution chloroformique de brome à 30 0/0, jusqu'à persistance de la coloration due au brome. Le dibromure, très peu soluble dans l'éther de pétrole précipite. Isolé, puis recristallisé dans l'éther de pétrole, il fond peu nettement sur le mercure entre 150-155°.

Les dosages de bromes ont toujours indiqués une quantité de brome inférieure à la quantité théorique calculé pour $C^{16}H^{16}Br^2$.

Dosage de brome. — Subst., 0^{gr},244; BrAg, 0^{gr},241. — Trouvé : Br 0/0, 42. — Calculé pour $C^{16}H^{16}Br^2$: Br 0/0, 43.48.

IV. — ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU TRIPHÉNYL-2.2.3-PROPANOL-3.

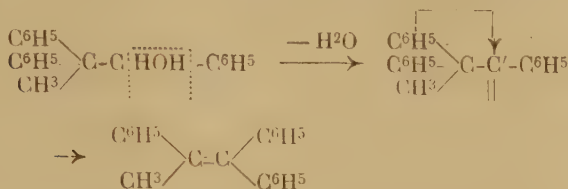
Le triphényl-2.2.3-propanol-3 est obtenu (1) en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur le diphenyl-2.2-propanal-3.



Par déshydratation, il donne un produit fusible à 89-90° le tri-

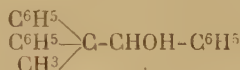
(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*, p. 255.

phényl-1.1.2-propène formé d'après la réaction suivante :



Ce carbure a été identifié avec le produit obtenu soit par la déshydratation du triphényl-1.1.2-propanol-1 $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{-COH-CH} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, du triphényl-1.1.2 propanol-2 $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{-CH-COH} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, soit par action du chloropropionate d'éthyle sur le bromure de phényle.

I°. — Triphényl-2.2.3-propanol-3.



Préparation.

21 gr. de diphénylpropanal, dissous dans 2 fois son volume d'éther sont introduits dans une solution de bromure de phénylmagnésium préparée avec 3^{gr},6 de magnésium et 24 gr. de bromure de phényle (1 mol. 1/4 d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution est chauffée 2 h. au bain-marie, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après distillation du solvant, le triphényl-2.2.3-propanol-3 cristallise spontanément. On le fait cristalliser de nouveau dans l'alcool à 80° et l'on obtient 17 gr. de produit fusible à 121-122°. Le triphényl-2.2.3-propanol-3 distille sous pression réduite sans décomposition ; distillé à la pression ordinaire, il se décompose en donnant de l'aldéhyde benzoïque caractérisée par son odeur et sa combinaison bisulfite.

Ether acétique.

Chauffé plusieurs heures avec un excès d'anhydride acétique il se transforme en un dérivé acétylé fusible à 124-125°.

Analyse du dérivé acétylé. — Subst., 0^{gr},1925; CO², 0^{gr},590; H²O, 0^{gr},113.
— Trouvé: C 0/0, 83,53; H 0/0, 6,52. — Calculé pour C²²H²⁴O²: C 0/0, 83,28; H 0/0, 6,62.

Déshydratation du triphényl-2.2.3-propanol-3.

Distillé avec une trace d'acide sulfurique, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite, le triphényl-2.2.3-propanol-3 se déshydrate. Le distillat cristallise spontanément par refroidissement. Après deux cristallisations dans l'alcool à 96°, il fond à 89-90°. Ce produit a été identifié avec triphényl-1.1.2-propène-1.2 préparé par diverses méthodes (voir p. 47-48-49).

Introduit peu à peu dans l'acide sulfurique à 66° B, le triphényl-2.2.3-propanol-3, ne s'y dissout pas, mais il se prend en une masse dure qui dissoute dans l'alcool bouillant cristallise par refroidissement en fines aiguilles fusibles à 89-90° et qui sont identiques avec le corps précédent.

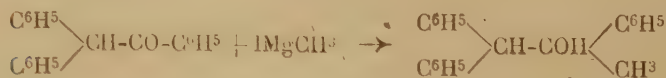
Le triphényl-2.2.3-propanol-3 n'est pas attaqué par l'acide sulfurique au 1,5 même après un chauffage de plusieurs heures.

2°. — Triphényl-1.1.2 propanol-2.



Préparation.

Ce produit est obtenu en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur la triphényléthanone :



10 gr. de triphényléthanone (1) bien pulvérisée sont introduits par

(1) Préparée par la méthode indiquée par M. ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. 25, p. 188.

portion de 1 gr. dans une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium, préparée avec 2^{gr},3 de magnésium et 14 gr. d'iodure de méthyle (1 mol. 1/4 d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). La solution étherée est chauffée 2 h. au bain-marie puis décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. Les éthers sont lavés au carbonate de soude, séchés et évaporés.

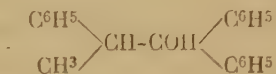
Le triphénylpropanol cristallise spontanément. Après deux cristallisations, l'une dans l'éther de pétrole, l'autre dans l'alcool, on obtient 4 gr. de produit fusible à 86-87°. Le rendement ne dépasse pas 36 0/0 de la théorie.

Analyse. — Subst., 0^{gr},150; CO², 0^{gr},4795; H²O, 0^{gr},095. — Trouvé : C 0/0, 87.18; H 0/0, 7.03. — Calculé pour C²¹H²⁰O : C 0/0, 87.5; H 0/0, 6.94.

Déshydratation du triphénylpropanol.

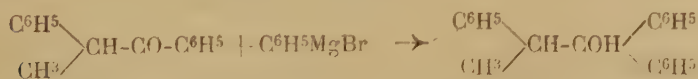
En distillant cet alcool sous 20 mm. en présence d'une trace d'acide sulfurique, on obtient le triphényl-1.1.2-propène-1.2, fusible à 89-90° et identique avec le carbure ci-après dont la constitution a été rigoureusement établie.

3°. — Triphényl-1.1.2-propanol-1.



Préparation.

Ce produit est obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur la méthyl-désoxybenzoïne :



A une solution étherée de bromure de phénylmagnésium, préparée avec 1^{gr},2 de magnésium et 8 gr. de bromure de phényle, on ajoute par petites fractions 7 gr. de méthyl-désoxybenzoïne (1 mol. 1/2 d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). La solution est chauffée 2 h. au bain-marie, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. Après distillation de l'éther, il reste un résidu huileux qui ne cristallise pas; il est

entraîné à la vapeur. Le résidu non entraînable est dissous dans l'alcool dans lequel il cristallise. Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 80°, on obtient un produit fusible à 89°.

MM. Ciamician et Silber (1) en condensant à la lumière la benzophénone et l'éthylbenzène ont obtenu un alcool $C^{24}H^{20}O$ qui fond à 89-90°, et qui par déshydratation donne un carbure fusible à 88°.

Il semble que la formule de cet alcool est $(C^6H^5)^2-COH-CH<\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$,

bien que M. Paterno (2), qui avait déjà étudié cette réaction, concluait précédemment à la formule $(C^6H^5)^2-COH-CH^2-CH^2-C^6H^5$.

Analyse. — Subst., 0^{er},104; CO², 0^{er},393; H²O, 0^{er},0625. — Trouvé: C 0/0, 87.3; H 0/0, 6.67. — Calculé pour $C^{24}H^{20}O$: C 0/0, 87.8; H 0/0, 6.9.

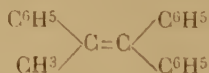
Déshydratation du triphényl-1.1.2-propanol-1.

Cet alcool ne peut se déshydrater qu'en donnant le triphényl-1.1.2-propène-1.2.



Distillé sous pression réduite, avec un peu de ponce sulfurique, le triphénylpropanol symétrique donne un produit qui purifié fond à 89-90° et qui est identique avec le produit de déshydratation de triphényl-2.2.3-propanol-3 et du méthyl-1-triphényl-1.2.2-éthanol-1.

4°. — Triphényl-1.1.2-propène-1.2.



Ce carbure, préparé ci-dessus, fond à 89-90°; il est soluble dans l'alcool à 96° bouillant, mais très peu soluble dans l'alcool froid (1 gr. de carbure se dissout dans 4 cc. d'alcool bouillant).

Dissous dans l'éther de pétrole ou dans le chloroforme, il fixe le brome en donnant un produit cristallisé décrit plus loin.

Sa constitution qui peut être déduite de ces différentes prépa-

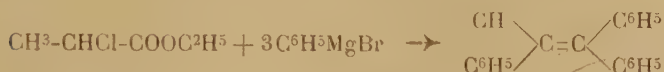
(1) CIAMICIAN et SILBER, *D. Ch. G.*, 1910, t. 40, p. 1536.

(2) PATERNO, *Gaz. Chim. Ital.*, t. 39 (II), p. 415 (1909).

rations, a pu être absolument vérifiée par son oxydation. Toutefois, le seul produit qui a été isolé dans l'oxydation chromique est la méthylaldésoxybenzoïne ; cette dernière ne peut dériver du carbure que par hydratation de celui-ci.

Analyse. — Subst., 0^{gr},123 ; CO², 0^{gr},455 ; H²O, 0^{gr},084. — Trouvé : C 0/0, 93.21 ; H 0/0, 7.01. — Calculé pour C²¹H¹⁸ : C 0/0, 93.3 ; H 0/0, 6.66.

On peut encore obtenir ce carbure en faisant agir le chloropropionate d'éthyle sur le bromure de phényle :



10 gr. de chloropropionate d'éthyle dissous dans son volume d'éther sont introduits dans une solution de bromure de phénylmagnésium, préparée avec 36 gr. de bromure de phényle et 5^{gr},5 de magnésium (1 molécule de chloropropionate pour 3 molécules d'organomagnésien). La solution après avoir été chauffée 3 h. au bain-marie, est décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. Les éthers sont séchés et distillés. On distille le résidu sous pression réduite. Entre 180-200° passe un liquide qui se prend en masse par refroidissement. Les cristaux, après purification, fondent à 89-90°.

Oxydation du triphényl-1.1.2-propène-1.2.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit 2 gr. de carbure, 20 cc. d'acide acétique et 1 gr. d'acide chromique ; cette quantité correspond à 2 atomes d'oxygène par molécule de carbure suivant l'équation :



Le dégagement de chaleur est assez vif. Quand tout l'acide est ajouté, on chauffe 1 h. 1/2 au bain-marie. Le produit de la réaction est étendu d'eau, épuisé à l'éther. Les éthers neutralisés par le carbonate de soude sont lavés à l'eau, séchés et évaporés. Le résidu est dissous dans 4 cc. d'alcool à 97°, le carbure non attaqué, peu soluble dans l'alcool dilué, précipite. A la solution alcoolique, on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide

et d'acétate de soude à parties égales. Après quelques heures de contact un précipité cristallin se dépose au fond du tube. On isole un produit fondant à 215° qui a été identifié avec la semicarbazone de la méthyl-désoxybenzoïne.

Pour expliquer la présence de méthylhydrobenzoïne dans les produits d'oxydation, il faudrait admettre qu'il y a eu hydratation du carbure suivant la formule :



Dérivé dibromé du triphényl-1.1.2-propène-1.2.

A 2 gr. de carbure en solution dans l'éther de pétrole on ajoute, jusqu'à persistance de la coloration due au brome, une solution chloroformique de brome à 30 0/0. Le dibromure précipite; cristallisé à nouveau dans l'éther de pétrole il fond peu nettement au bain de mercure entre 108-113°.

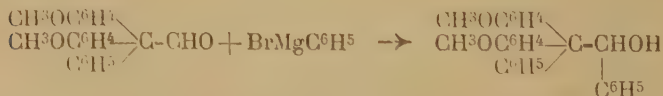
Les dosages de brome ont toujours donné des quantités de brome inférieures à la quantité théorique calculée pour $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{Br}^2$.

Dosage de brome. — Subst., 0^{gr},210; BrAg, 0^{gr},172. — Trouvé : Br 0/0, 34.80. — Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{Br}^2$: Br 0/0, 37.20.

Ce produit dissous dans l'alcool éthylique bouillant, cristallise en fines aiguilles ne contenant plus de brome, fondant à 128° et que je n'ai pu identifier.

V. — ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-1.2-DIANISYL-1.1-ÉTHANOL-2.

Le diphenyl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2 est obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur le phényl-1-di-*p*-anisyl-1.1-éthanal-2 (1).



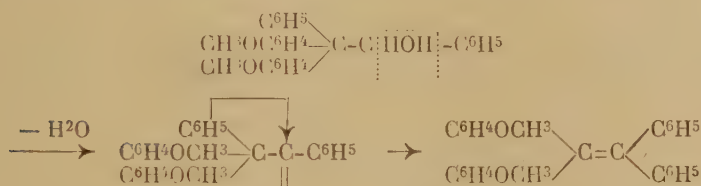
(1) ORÉKHOFF. *Bull. Soc. chim.*, 1909 (4), t. 25, p. 117.

Ce produit se déshydrate différemment suivant la concentration de l'acide employé.

Mis en contact avec l'acide sulfurique à 66° B., cet alcool se déshydrate en donnant un produit fusible à 153-154° identifié avec le produit de déshydratation du diphenyl-1.1-di-*p*-anisyl-2.2-éthanol-1.

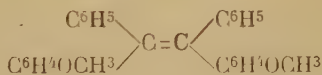


La déshydratation du diphenyl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2 a donc lieu suivant la réaction transpositrice suivante :



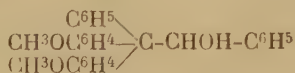
Distillé avec une trace d'acide sulfurique, ou chauffé avec de l'acide sulfurique à 50 0/0, le diphenyl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2 fournit un produit fusible à 192°, de formule brute $\text{C}^{28}\text{H}^{24}\text{O}^2$.

Ce produit semble bien être le diphenyl-1.2-di-*p*-anisyl-1.2-éthylène-1.2.



Je n'ai pas pu faire l'identification directe avec ce carbure que je n'ai pas pu préparer à partir du diphenyl-1.2-di-*p*-anisyl-1.2-éthanol-1.

1°. — Diphenyl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2.



Préparation.

14 gr. de phenyl-1-di-*p*-anisyl-1.1-éthanal-2 sont ajoutés peu à peu à une solution étherée de bromure de phénylmagnésium pré-

parée avec 3^{sr},6 de magnésium et 24 gr. de bromure de phényle (3 molécules d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution chauffée 4 heures, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué et épuisée à l'éther. L'éther évaporé, on entraîne le résidu à la vapeur. Le bromure de phényle est entraîné et le diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2 reste dans les eaux non entraînées. Ces eaux sont épuisées à l'éther. L'éther abandonne par évaporation une huile épaisse qui dissout dans l'alcool méthylique bouillant, donne par refroidissement des cristaux fusibles à 125-126°. Ce produit est très soluble dans le benzène et l'éther acétique, beaucoup moins dans l'alcool méthylique et l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst. 0^{sr},150 : CO², 0^{sr},450; HO, 0^{sr},0864. — Trouvé : C 0/0, 81.81; H 0/0, 6.40. — Calculé pour C²⁸H²⁶O² : C 0/0, 81.95; H 0/0, 6.34.

*Déshydratation du diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2.*

Action de l'acide sulfurique concentré.

Ajouté par petites fractions à 100 cc. d'acide sulfurique concentré à 66° B. maintenu à 0°, et laissé en contact avec l'acide quelques minutes (1), 5 gr. de diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2, se prennent en une masse pâteuse. La solution est versée dans l'eau et épuisée à l'éther; l'huile résiduelle est dissoute dans l'éther acétique dans lequel elle cristallise par refroidissement. Purifiée par une nouvelle cristallisation dans l'éther acétique, ce produit fond à 153-154° et a été identifié avec le diphényl-1.1-di-*p*-anisyl-2.2-éthylène-1.2 dont la préparation est décrite plus loin.

Action de l'acide sulfurique à 50 0/0.

Cet alcool, chauffé avec de l'acide sulfurique à 50 0/0, à l'ébullition, à reflux pendant 1 heure, se ramollit et se transforme en une huile épaisse qui dissout dans l'éther acétique à chaud, cristallise par refroidissement en fins cristaux fusibles à 191-192°. Le rendement de cette opération est très faible; pour 5 gr. d'alcool employé, on isole 0^{sr},5 de produit pur, ce qui m'a empêché de poursuivre plus loin l'étude de l'identification de ce produit, que je suppose être le diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-éthylène-1.2.

(1) Un contact trop prolongé décompose entièrement le produit.

Analyse du produit fusible à 191-192°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},469 : CO², 0^{gr},532 ; H²O, 0^{gr},0940. — Trouvé : C 0/0, 85.85 ; H 0/0, 6.18. — Calculé pour C¹⁸H¹⁴O³ : C 0/0, 85.71 ; H 0/0, 6.12.

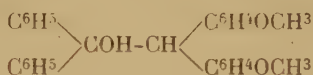
Distillation sous pression réduite.

Distillé avec une trace d'acide sulfurique sous pression réduite, cet alcool se déshydrate en donnant un produit qui, cristallisé dans l'éther acétique fond à 191-192° et est identique avec le précédent.

Distillation à la pression ordinaire.

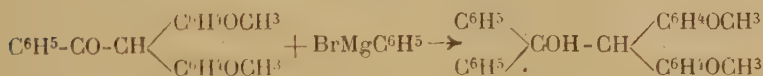
Distillé à la pression ordinaire, cet alcool se décompose en donnant de l'aldéhyde benzoïque.

2°. — **Diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-2.2-éthanol-1.**



Préparation.

Ce produit est obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur la di-*p*-anisylacétophénone :



La di-*p*-anisylacétophénone a été préparée par action de l'acide sulfurique à 50 0/0 sur le phényl-1-di-*p*-anisyl-2.2-éthanediol-1.2.

8 gr. de cétone sont ajoutés peu à peu à une solution de bromure de phénylmagnésium préparée avec 2^{gr},16 de magnésium, 15 gr. de bromure de phényle (3 molécules d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). La solution est chauffée 4 heures, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. L'éther évaporé, on entraîne le résidu à la vapeur. Le résidu non entraîné est épuisé à l'éther. L'éther abandonne par évaporation une huile épaisse qui, dissoute à chaud dans l'alcool

méthylque, donne par refroidissement des cristaux fusibles à 171-172°. Le rendement de cette réaction est de 4 gr.

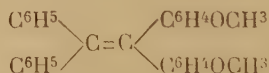
Ce produit est très soluble dans le benzène et l'éther acétique, peu dans l'alcool méthylque et l'alcool éthylique (0^{gr},5 d'alcool dissous à l'ébullition dans 25 cc. d'alcool méthylque, cristallise par refroidissement).

Analyse. — Subst., 0^{gr},124 : CO², 0^{gr},3665 ; H²O, 0^{gr},064. — Trouvé : C 0/0, 82.10 ; H 0/0, 5.73. — Calculé pour C²⁸H²⁰O³ : C 0/0, 81.95 ; H 0/0, 6.34.

Déshydratation du diphenyl-1.1-di-p-anisyl-2.2-éthanol-1.

10 gr. d'alcool chauffés avec de l'acide sulfurique à 50 0/0 à l'ébullition pendant 2 heures se transforment en une huile épaisse qui cristallise dans l'éther acétique. Après une nouvelle cristallisation dans l'éther acétique, 3 gr. de produit pur fusible à 153-154° sont obtenus. C'est le diphenyl-1.1-di-p-anisyl-2.2-éthylène-1.2 décrit ci-dessous.

3°. — Diphenyl-1.1-di-p-anisyl-2.2-éthylène-1.2.



Ce carbure fond à 153-154° ; il est très soluble dans le benzène, l'éther acétique, moins dans les alcools méthylque et éthylique. Dissous dans le chloroforme, il fixe le brome.

Analyse. — Subst., 0^{gr},203 : CO², 0^{gr},637 ; H²O, 0^{gr},1135. — Trouvé C : 0/0, 85.56 ; H 0/0, 6.21. — Calculé pour C²⁸H²⁴O² : C 0/0, 85.71 ; H 0/0, 6.12.

CONCLUSIONS

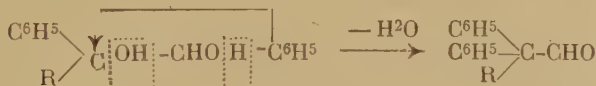
PREMIÈRE PARTIE

TRANSPPOSITIONS MOLÉCULAIRES DANS LA SÉRIE DES ALCOYLHYDROBENZOÏNES ET DES DIALCOYLPHÉNYLGLYCOLS

Dans cette première partie, j'ai étudié l'action, transpositrice ou non, des déshydratants concentrés ou dilués sur les glycols du type hydrobenzoïne ou semi-hydrobenzoïne.

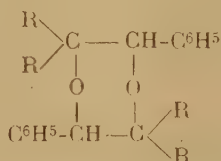
Ces conclusions concernent donc l'action de ces divers agents ainsi que l'étude des oxydes diéthyléniques formés par quelques-uns d'entre eux.

I. — *Déshydratation par les acides dilués*, Les *alcoylhydrobenzoïnes* sont transformés à chaud par l'acide oxalique à 50 0/0 en alcoyldiphénylacétaldéhydes, comme ils le sont par l'acide sulfurique dilué (*transposition hydrobenzoïnique*).



Les *dialcoylphénylglycols* que l'acide sulfurique dilué transforme en dialcoylphénylacétaldéhydes (*transposition semi-hydro-*

benzoïnique) ne réagissent pas de la même façon avec l'acide oxalique à 50 0/0 ; il y a formation d'oxydes diéthyléniques.



C'est là une réaction très spéciale qui, dans ce cas particulier rapproche l'action de l'acide oxalique à 50 0/0 de celle des acides concentrés exposés ci-dessous.

Les oxydes diéthyléniques, ainsi formés exceptionnellement, ne sauraient être considérés comme les produits intermédiaires de l'action transpositrice générale des acides dilués car leur transformation ultérieure conduit non point aux aldéhydes ci-dessus, mais aux mêmes produits cétoniques de transpositions que ceux fournis par les acides concentrés.

2. — *Déshydratation par les acides concentrés.* J'ai confirmé les observations de MM. Tiffeneau et Orékhoff concernant l'action de l'acide sulfurique à 66° B sur les alcoylhydrobenzoïnes avec formation de diphénylalcocylcétones par migration phénylique spéciale (*transposition semi-pinacolique*).

J'ai montré que cette réaction peut également s'effectuer avec un dialcoylphénylglycol tel que le diméthylphénylglycol



3. — *Déshydratation par l'acide sulfurique à 49° B et l'anhydride phosphorique.* J'ai observé que les alcoylhydrobenzoïnes sont transformés à froid par l'acide sulfurique à 49° B en oxydes diéthyléniques ; il en est de même lorsque ces glycols en solution benzénique sont traités par l'anhydride phosphorique.

Les conditions de formations de ces oxydes de même que leur transformation par l'acide sulfurique à 66° B. en les mêmes cétones que les alcoylhydrobenzoïnes, conduisent à supposer que ces oxydes diéthyléniques sont les produits intermédiaires de la transposition semi-pinacolique.

Quant aux dialcoylphénylglycols, le seul que j'ai étudié, le diméthylphénylglycol, est transformé par l'anhydride phosphorique en diméthylphénylacétaldéhyde et en phénylbutanone; on réalise ainsi simultanément les deux transpositions *semi-hydrobenzoïnique* et *semi-pinacologique*.

4. — *Etude des oxydes diéthyléniques.* Les oxydes diéthyléniques que j'ai isolés, n'avaient jamais été décrits. Ils sont distillables dans le vide sans décomposition. A la pression ordinaire, ils sont dissociés avec transposition moléculaire. Ceux qui dérivent des *alcoylhydrobenzoïnes* sont cristallisés. L'acide sulfurique dilué à chaud est sans action sur ces oxydes alors que le même réactif transforme les glycols générateurs en aldéhydes trisubstitués par transposition *hydrobenzoïnique* et *semi-hydrobenzoïnique*.

L'oxyde diéthylénique correspondant à l'éthylhydrobenzoïne, est transformé soit par distillation à la pression ordinaire avec ou sans trace d'acide sulfurique, soit par action à froid de l'acide sulfurique à 66° B. en diphényléthyl cétone (*transposition semi-pinacologique*). La rupture de l'oxygène a lieu dans ce cas sur le carbone le moins substitué.

L'oxyde diéthylénique dérivé du diméthylphénylglycol, de même que l'oxyde de diméthylstyrolène correspondant, subissent suivant les conditions opératoires deux transpositions différentes.

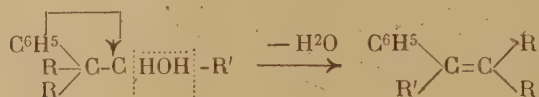
Par distillation à la pression ordinaire avec une trace d'acide sulfurique il y a rupture de l'oxygène sur le carbone le plus substitué et formation de diméthylphénylacétaldéhyde (*transposition semi-hydrobenzoïnique*). Par action de l'acide sulfurique concentré il y a rupture inverse et formation de phénylbutanone (*transposition semi-pinacologique*).

DEUXIÈME PARTIE

TRANSPOSITIONS RETROPINACOLIQUES

Dans cette deuxième partie, j'ai étudié quelques transpositions rétropinacologiques avec divers alcools pinacologiques de la série aromatique, plus spécialement au point de vue de la structure des produits transposés.

J'ai démontré que dans les dérivés éthyléniques formés au cours de ces transpositions la double liaison occupe une position symétrique. Ces réactions peuvent donc être formulées comme suit :



Le mode d'élimination de l'eau par dissociation éthyldénique proposé par M. Tiffeneau reste, jusqu'à présent, celui qui explique le mieux le mécanisme de ces transpositions et la nécessité de la migration ; toutefois il ne s'applique pas aux alcools tertiaires correspondants qui, cependant, paraissent se déshydrater avec transposition consécutive à une triméthylénisation.

En ce qui concerne les aptitudes migratrices des divers radicaux, j'ai pu constater que le phényle émigre toujours de préférence aux radicaux aliphatiques (méthyle, éthyle). Enfin j'ai pu comparer au même point de vue deux radicaux aromatiques le phényle et l'anisyle, et j'ai pu constater que le premier émigre de préférence au second dans le cas du diphenyldianisyléthanol et par action de l'acide sulfurique concentré.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SOLUTIONS COLLOIDALES.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 mai 1921.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MOLLARD.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

